

PLATINASULFINFÖRENINGAR AF NORMALBUTYL, ISOBUTYL OCH BENZYL.

AKADEMISK AFHANDLING,
SOM
MED VEDERBÖRLIGT TILLSTÅND
FÖR ERHÅLLANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD
VID
LUNDS UNIVERSITET

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMLÄGGES
Å KEMISKA LÄROSALEN LÖRDAGEN DEN 5 MAJ 1888,
KL. 10 F. M.

AF

HJALMAR LÖNDAHL, Sm.,

FILOSOFIE LICENTIAT, AMANUENS VID KEMISKA LABORATORIET.

(AFTRYCK UR LUNDS UNIVERSITETS ÅRSSKRIFT. TOM. XXIV.)

LUND 1888,

AKTIEBOLAGET FREDRIK BERLINGS BOKTRYCKERI OCH STILGJUTERI.

Platinasulfinföreningar af normalbutyl, isobutyl och benzyl

af

HJALMAR LÖNDAHL.

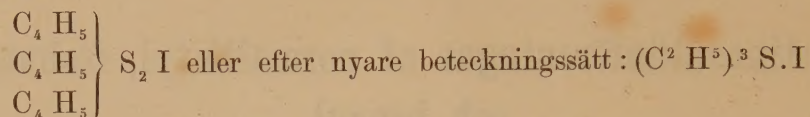
Sedan ganska lång tid tillbaka har man känt metallsalters förmåga att bilda föreningar med alkoholernas sulfider. Genom att behandla qvicksilfverklorid i vattenlösning med etylsulfid erhöll A. LOIR¹ en förening, innehållande 1 mol. sulfid på 1 mol. qvicksilfverklorid. På liknande sätt erhöll han en förening med 2 mol. etylsulfid på 1 mol. platinaklorid. Utom dessa kroppar framställde han äfven en del andra qvicksilfver-, platina- men äfven bly-, silfver- såväl etyl- som metyl-sulfinföreningar² utan att dock ingå på något slags utredning af dessas inre byggnad. Ännu en fransman har arbetat med närbeslägtade kroppar. DEMARÇAY har framställt tvenne titansulfinföreningar³, innehållande 1 och 2 mol. etylsulfid respektive på 1 mol. titanklorid. Dessa föreningar stodo dock länge såsom oförklarade kuriosa och kunde tillsvidare knappast uppfattas annorlunda än såsom uppkomna genom molekylär lagring.

¹ Annales de Chemie et de Physique (3: 39 pag. 441): "Combinaisons des éthers sulfhydriques éthylique et métylique avec certains chlorurs métalliques" (1853).

² Ibidem (3: 54 pag. 42): "Combinaisons des éthers sulfhydriques etylique et méthylique avec le bijodure de mercure" (1858).

³ Bulletin de la Société chimique de Paris (20: 132 [1873]).

Ett steg närmare sin lösning bragtes frågan om dessa kroppars konstitution genom upptäckten af alkylsulfonbaserna. Genom att i en retort med uppåtväridt kylrör upphetta en blandning af etylsulfid och etyljodid erhöil OEFELE¹ en kristalliserande förening, som befans vara en jodid af en svafvelhaltig radikal, hvilken han kallade trietylsulfon i analogi med den på "liknande sätt sammansatta trietylaminen"². Den erhöilna föreningen ansåg han vara sammansatt efter formeln:



Genom att behandla denna förening med silfveroxid erhöil han ett hydrat, en starkt alkaliskt reagerande bas, hvilken under samma förhållanden som kali fälde metallsalter, och hvars salter kunde framställas genom jemn mättning med syror. Såsom ytterligare bevis för likheten med alkalierna anför OEFELE existensen af ett beständigt platinadubbelsalt.

Den sammanslutning af etylsulfid och etyljodid, som egt rum, ansåg Oefeie grunda sig på en stegring af svaflets atomvärde från 2- till 4-atomighet. Han jemför de erhöilna föreningarne med svafvelsyrligheten och uttalar den förmodan, att vid sulfonföreningarne liksom hos denna svaflets atomvärde kunde ökas med ännu två atomenheter genom införande af två atomer af ett enatomigt element, hvarigenom man skulle erhöila sulfonföreningar på svafvelsyrans mättningsstadium.³

¹ An. d. Chemie u. Pharmacie, B. CXXXII pag. 82. Adolf von Oefeie: Ueber eine neue Klasse organischer Schwefelverbindungen" (1864).

² Denna jemförelse är långt ifrån berättigad, då trietylsulfonen i stället motsvarar Tetraetylamin, hvilken senare såväl som den förra endast är en tänkt radikal, som först med en enatomig negativ radikal bildar en afslutad förening (jmf. DEHN: "Beitrag zur Kenntniss der Sulfonverbindungen" se: An. d. Ch. u. Ph. Supplement IV pag. 83 [1865]).

³ Föreningar med allmänna formeln Me^3SX^3 (X representerar en haloid) hafva framställts af DOBBIN och MASON (Journal f. Prakt. Chemie Neue Folge Band. 31 p. 36: Ueber die Einwirkung der Halogene auf die Trimethylsulfonsalze [1885]). De nämde författarne anför tre sätt för dessa föreningars förklaring. Deras uppkomst kunde bero: 1:o på molekylär lagring, 2:o på ett höjande af en haloids atomvärde till trevärdighet, 3:o på ett höjande af svaflets atomvärde till sexatomighet. Det sista sättet syntes dem vara sannolikaast på den grund, att äfven sulfatet visar förmåga att upptaga klor och brom.

Enligt privat meddelande hafva dylika föreningar för temligen länge sedan (i början af år 1881) framställts och analyserats å härvarande laboratorium af Prof. BLOMSTRAND. Resultaten af dessa undersökningar hafva dock ej blifvit publicerade.

Efter Oefeles upptäckt hafva flera kemister arbetat med hithörande frågor. DEHN¹ har framställt etylen-etylsulfinföreningar liksom äfven CAHOURS.² Denne senare har dessutom arbetat med metylsulfinföreningar.³ Utom dessa författare skulle andra kunna nämnas såsom KLINGER,⁴ SCHOELLER,⁵ CRUM-BROWN och BLAIKIE⁶.

Äfven Tellur och Selen⁷ gifva föreningar med en sammansättning analog med sulfidernas. Metyljodid visar stark tendens att ingå förening med såväl tellur-metyl som selen-metyl.

KLINGER omnämner, att han framställt sulfidartade föreningar af antimon och arsenik⁸ samt dessutom gjort försök med de tunga metallernas sulfider.

På de allra sista åren hafva å laboratoriet i Lund alkylsulfidernas platinaföreningar varit föremål för mera ingående studier. Oefeles upptäckt af sulfidbaserna ansågs af motståndarne till elementernas växlande atomvärde ej vara tillräcklig för ådagaläggandet af svaflets fyrvärdighet lika litet, som man på grund af kloramoniums existens ville tillerkänna qväfvet femvärdighet. För att finna afgörande bevis för svaflets förmåga att uppträda fyrvärdigt upptog Professor BLOMSTRAND till undersökning de vida beständigare platina-sulfidföreningarne⁹ och fann för deras byggnad en lika enkel som naturlig förklaring, som endast är en konsekvent genomförd tillämpning af hans förklaring på platinans ammoniakföreningar.¹⁰ Sulfidens svafvel hade i platinasulfidföreningarne enligt hans åsigt höjts till fyrvärdighet, hvarvid antingen en sulfidmolekul eller två sådana, bindande hvarandra, hade trängt sig emellan metallen och haloiden, bildat med den förra en basisk radikal, som å sin sida

¹ l. c. pag. 2.

² Compt. rend. LX p. 1147: "Recherches sur les radicaux sulfurés" (1865).

³ Ibidem p. 260: "Recherches sur les radicaux organiques."

⁴ Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft 10 Jahrg. p. 1880 (1877) "Ueber die einwirkung von Jodmetyl auf Schwefel".

⁵ Ibidem 7 Jahrg. p. 1274: "Ueber aromatische Sulfine" (1874).

⁶ Journ. für prakt. Chem. 23 Jahrg. p. 395 (1881): "Zur Kenntniss der Trimethylsulfinsalze" von Prof. CRUM-BROWN und A. BLAIKIE.

⁷ Ibidem 7 Jahrg. p. 1277. C. LORING JACKSON: "Ueber einige neue organische Selenverbindungen" (1874).

⁸ Ber. der deutschen Chem. Ges. 15 Jahrg. p. 881 (1882): Ueber eine Bildungsweise von Trimethylsulfinjodür".

⁹ Journ. für prakt. Ch. Neue Folge Band 27 pag. 161: "Zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels" (1883).

¹⁰ Chemie der Jetztzeit: p. 280 och följ. (Heidelberg, 1869).

bildade ett salt med den senare. Genom denna uppfattning blifver en fullständig parallelism möjlig mellan ammoniakken, ammonium-salterna och platina-ammoniäkföreningarna å ena sidan samt sulfiden, sulfinbasernas salter och platina-sulfinföreningarna å den andra.

Äfven de vid platinasulfinföreningarna förekommande isomerierna förklarar han på samma sätt som isomerierna vid motsvarande ammoniakbaser. Då han behandlade kaliumplatinaklorur i vattenlösning med etylsulfid, erhöll han en förening med empiriska sammansättningen $\text{Pt} \cdot 2(\text{E}^2\text{S}) \cdot \text{Cl}^2$ (α -klorid). Genom behandling af denna förening under vatten med 2 mol. E^2S erhöles en klar vattenlösning, ur hvilken vid frivillig afdunstning i öppen luft en olja afskilde sig på ytan, jemte det en i vatten olöslig kristallinsk kropp (β -klorid) afsatte sig, som visade samma empiriska sammansättning som den först erhållna kloriden, men högre smältpunkt samt olika färg och kristallform. Han ansåg den först erhållna föreningen hafva sammansättningen $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SE}^2 \cdot \text{SE}^2 \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ och således vara analog med Peyrons klorid, att vid behandling med mera sulfid vattenlösningen innehållit disulfinföreningen, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SE}^2 \cdot \text{SE}^2 \cdot \text{Cl} \\ \text{SE}^2 \cdot \text{SE}^2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}^*$, ur hvilken genom förlust af sulfid uppstått en med den först erhållna isomer kropp med sammansättningen $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SE}^2 \cdot \text{Cl} \\ \text{SE}^2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ och således analog med Reisetts andra bas.

Att sammansättningen var den gifna, sökte han visa genom att framställa blandade sulfinföreningar. Genom att behandla $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SE}^2 \cdot \text{SE}^2 \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ med 2 Me^2S erhöles han såsom slutprodukt $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SE}^2 \cdot \text{Cl} \\ \text{SMe}^2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ och ansåg derigenom bevisadt, att den antaget osymmetriska sulfinkloriden verkligen hade sulfid-molekylerna osymmetriskt stälda. Det sätt, hvarpå detta ådagalagts, grundar sig på det nära till hands liggande antagandet, att då sulfid bortgår från en platinadisulfinförening, det är de båda ej omedelbart vid platina bundna sulfidmolekylerna, som förloras.¹

* Motsvarande Reisetts första bas.

¹ JÖRGENSEN har i sin uppsats "Zur Constitution der Platinbasen" (Jour für Prakt. Ch. Neue Folge B. 33 p. 489 [1886]) ganska utförligt diskuterat konstitutionen hos Peyrons klorid samt Reisetts första och andra bas, hvarvid han grundat sitt resonement på sina undersökningar af blandade ammoniak- och pyridin-föreningar. I afseende på den inre

Genom behandling af platosetylsulfinkloriden med silfversulfat erhöles ett i vatten lösligt sulfat. Af platosetylsulfinsulfatet framställes genom fällning med bromkalium och jodkalium respektive motsvarande bromid och jodid, hvilka befunnos vara i vatten olösliga fällningar, som dock i alkohol, eter, kloroform och kolsvafva voro mer och mindre löttlösliga. Genom klorering och bromering framställes kloro- och bromoplatinföreningar respektive.

Slutligen gjordes förberedande försök för att utröna de vanligaste alkylsulfidernas inverkan på platoklorkalium, hvarvid sulfinföreningar erhöles till och med butyl. Resultatet af amylsulfidens inverkan blef en merkaptid. Försöket gjordes enligt privat meddelande med sulfid af vanlig amylalkohol (iso-), hvilket sålunda ej utestänger möjligheten af platinasulfinföreningar vid de öfriga amylsulfiderna.

byggnaden af Peyrons klorid och Reisets andra bas finner han sig på grund af sina studier af de blandade diamminföreningarne föranlåten att antaga, det vid en diamminförenings förlust af amminer dessa bortgå korsvis.

A priori äro fyra blandade diamminbaser tänkbara (utaf exempelvis a = ammoniak och p = en härledd ammoniak), men erfarenheten visade, att endast två voro möjliga att framställa. Såsom man kunde vänta, gaf $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.a.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{p}$ samma förening som $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.p.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{a}$.

Om man deremot behandlar $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{a.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ med 2p, kunna tre föreningar tänkas uppkomma nemligen

$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.p.} \\ \text{a.p.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.a.} \\ \text{p.a.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ samt $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.a.} \\ \text{a.p.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Om de ingående amminerna bundes vid platina, så

skulle af $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{a.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{p}$ uppkomma $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.a.} \\ \text{p.a.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ och af $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.} \\ \text{p.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{a}$ den isomera $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.p.} \\ \text{a.p.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. An-

tages de ingående amminerna komma att bindas vid klor, så skulle äfven då samma föreningar uppkomma. Endast en erhöles, och antager fördenskull J. den tredje formeln $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.p.} \\ \text{p.a.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

såsom den sannolikt riktiga. Denna formel har den förtjensten framför de båda andra, att i densamma a och p stå i samma förhållande till platina, klor och till hvarandra, hvilken

omständighet åter skulle förklara hvarför $\text{Pt a}^2\text{p}^2\text{Cl}^2$ vid upphettning kan gifva dels $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{a.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

dels $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.} \\ \text{p.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ dels en blandning af båda, något som genom försök ådagalagts. Enligt Jör-

genssens åsigt skulle sålunda vid Reisets andra bas amminerna ingå korsvis, hvaraf åter blifver en följd att ur Reisets första bas (vid upph.) amminerna utgå korsvis.

Att $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{a.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{p}$ ger samma förening som $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.} \\ \text{p.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{a}$ kan dock bero på att de amminer, som hafva starkast frändskap till metallen, bindas vid denna (jmf Jörgenssens uppsats p. 500) och huru lika hvarandra tvenne amminer än äro (t. ex. ammoniak och etylamin l. c.) så kan dock den olikhet, som verkligen finnes, betinga detta förhållande. Att denna blan-

Ytterligare har kännedom om dessa föreningar ökat genom tvenne från akademiska laboratoriet i Lund utsända, ungefär samtidigt (1886) publicerade afhandlingar: ENEBUSKE, "Om platinas metylsulfimbaser"¹ och RUDELIUS, "Platina-propylsulfimbaser"² till hvilka arbeten jag hänvisar.

Professor BLOMSTRAND har godhetsfullt åt mig anförtrott undersökningen af *platina-butyl-* och *benzyl-sulfimbaserne*. Jag framlägger i det följande resultaten af mina arbeten med dessa kroppar.

För de anförda kristallografiska undersökningarne hembär jag till Docenten M. WEIBULL min tacksamhet.

Vid analyserna har jag använt dels direkta platinabestämningar genom afrykning med svafvelsyra och glödning, dels volumetriska kväfvbestämningar samt kol och vätebestämningar, utförda på vanligt sätt. Slutligen och i de flesta fall har jag gjort svafvelbestämningar, enligt Klasons metod³, då på samma gång bestämts platina och haloid. Förbränningsprodukterna hafva i allmänhet och med största fördel uppsamlats i silfvernitratlösning, men äfven fast med större fara för förlust i ammoniak. Äfven jod kan bestämmas vid dessa förbränningar. Om en jodhaltig förening föreligger, stannar merändels en del jod i röret, och sällan lyckas man fullständigt att med vatten spola ut den-

dade diamminförening ger både $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{p. Cl} \\ \text{p. Cl} \end{smallmatrix}$ och $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$ kan åter bero på den rörlighet, som vid reaktionstemperaturen finnes hos de olika delarne i diamminkomplexen, och som under olika omständigheter kan låta reaktionen gå i den ena eller andra riktningen.

Då vid platinasulfimbaserne disulfimbaserne äro af alltför ringa beständighet för att kunna närmare studeras, kan man från detta håll knappast vänta att finna lösning på dessa frågor. Så mycket kan man dock finna, att vid sulfimbaserne bildning de yttre omständigheterna hafva det största inflytande på reaktionernas gång.

Om t. ex. kaliumplatinaklorur behandlas med propylsulfid och reaktionen understödes med kraftig skakning erhålles ren α -klorid. (Lunds Univ. Årsskr. Tom. XXII. RUDELIUS: "Platinapropylsulfimbaser".) Lemnas blandningen åt sig sjelf, erhålles en blandning af α - och β -klorid (enl. privat meddelande). Om α -propylsulfid löses i vattenhaltig alkohol erhålles en tredje isomer form, som RUDELIUS tolkat såsom ett platodisulfinkloroplatinat. Hvad beträffar normalbutylsulfids och isobutylsulfids förhållande till platoklorid se längre fram. Om α -isobutylsulfinklorid behandlas med 2 mol. sulfid i köld, erhålles ren β -klorid, vid vattenbads värme en blandning af α - och β -klorid. Upphetas β -kloriden under ett par timmars tid öfver sin smältpunkt erhålles α -klorid (jmf. p. 21). Upphetas α -metylsulfinklorid till smältning erhålles en blandning af α - och β -klorid. (Lunds Univ. Årsskr. Tom. XXII, ENEBUSKE: "Om platinas metyl-sulfimbaser" p. 21.)

¹ Lunds Univ. Årsskr. Tom. XXII.

² Ibidem.

³ Lunds Univ. Årsskrift. Tom. XXI.

samma. Man förfar då lämpligast så, att sedan svafvelsyran är ursköljd, man spolar röret med svafvelsyrlighetsvatten, hvarur sedan joden fälles för sig. För framställning af den nitrosa atmosfär, hvare substansen förbrändes, leddes luft genom varm (70° C.) rykande salpetersyra, för besparings skull ej alltför stark. Vid hvarje förbränning användes förut begagnad nästan färglös syra, som försatts med 20—30 cc, stark rykande syra. I stället för att leda luft genom rykande syra kan man enligt allra nyaste modifikationen af Klasons metod¹ framför skeppet med substansen i röret intöra tvenne för ändamålet förfärdigade, med glasperlor fyllda platinarullar, indränkta med rykande salpetersyra. Med denna modifikation behöfver man endast leda vanlig luft genom röret. Metoden synes i denna förm hafva nått sin fullkomning.

I afseende på nomenklaturen har jag använt den af BLOMSTRAND föreslagna.

I. Normalbutylsulfinföreningar.

Den normala butylsulfiden inverkar på kaliumplatinaklorur något trögare än propylsulfiden.² Egendomligt är, att hvarje ny atom kol i sulfidens alkoholradikal regelbundet försvårar sulfidens upptagande af platinasaltet. Att härvid ej blott kolatomernas antal utan äfven deras inbördes bindning har sin stora betydelse, kan man sluta af de i många fall afvikande förhållanden, som äro rådande vid isopropyl-,³ isobutyl- och benzyl-sulfinföreningarne.

Försöket (I) utfördes så, att platoklorkalium, löst i vatten, togs i en kolf, hvarefter en avvägd mängd sulfid (2 mol.) tillsattes. Reaktionen understöddes genom skakning. I första hand bildades en smörjig substans, som efter ett par dagars förlopp något så när hårdnade, dock aldrig fullständigt, fastän såväl sulfid som platinasalt förbrukats. Denna substans tvättades med vatten, löstes efter torkning i kloroform + alkohol och lemnades att kristallisera. Ur lösningen afsatte sig tumslånga tjocka, i alkohol, eter och kloroform lättlösliga primor, som efter omkristallisering smälte vid $+40^{\circ}$. Efter lösningsmedlets fullständiga afdunstning återstod en seg substans, som hårdnade vid afkylning till omkring $+10^{\circ}$ C

¹ PETER KLASON: Ueber die quantitative Bestimmung von Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen (Ber. d. deutschen Ch. Ges. Jahrg. XX p. 3066).

² l. c.

³ RUDELIUS: "Platinapropylsulfinföreningar" p. 35.

Den vid 40° och den tidigare smältande substansen visade sig vid analys hafva samma procentiska sammansättning (2 at. Cl och 2 at. S på 1 at. Pt).

Nästan samtidigt med ofvannämnda försök gjordes ett annat försök (II), hvarvid afsigten var att påskynda sulfidens inverkan genom att till vattenlösningen af platoklorkalium sätta sulfid löst i alkohol (Jemfr. isobutylsulfid-föreningarne). Vid detta försök gick reaktionen ganska hastigt. På ett par timmars tid blef lösningen färglös, men egendomligt nog var den erhållna produkten alltjemt halfflytande. Efter en dags förlopp syntes den något fastare, men, så snart den genom skakning blifvit arbetad, blef den flytande igen. Efter massans torkning behandlades den med eter, hvarvid en stor del fast substans visade sig vara deruti relativt svårlöslig. Det i eter svårlösliga togs för sig, löstes om i kloroform och kristalliserade derur i ljusgula tillspetsade prismor, hvilka konstant smälte vid $+77^{\circ}$, men dock visade samma procentiska sammansättning som de vid första försöket erhållna föreningarne.

Det i eter lösta befans efter eternas afdunstning utgöra en trögflytande massa, som, löst i alkohol, underkastades fraktionerad kristallisation, hvarvid så småningom utkristalliserade allt lättsmältare substans. Till sist kunde ej någon kristallisation] ega rum förr än vid afkylning till omkring $+10^{\circ}$ C., och det, som då afsatte sig, smälte redan före $+20^{\circ}$ C. och hade vid handens temperatur sirups konsistens. Huruvida det vid afkylning utkristalliserade var en ren kemisk förening eller ej, kunde jag kontrollera genom att låta kristallisationen ske på ett urglas och iakttaga de bildade kristallernas utseende under mikroskopet. När substansen ej var ren, kunde jag urskilja den lättsmälta substansens tunna blad från tjocka prismor af i eter svårlöslig klorid, så mycket lättare, som, sedan lösningsmedlet aflägsnats, de tunna bladen, utsatta för handens värme eller för direkt solljus, smälte, under det att kristaller af annan konstitution förblefvo fasta. Såsom resultat af normalbutylsulfids inverkan på kalium-platinaklorur har jag sålunda iakttagit trenne isomera föreningar med hvardera 2 mol. sulfid samt 2 at. klor på 1 at. platina:

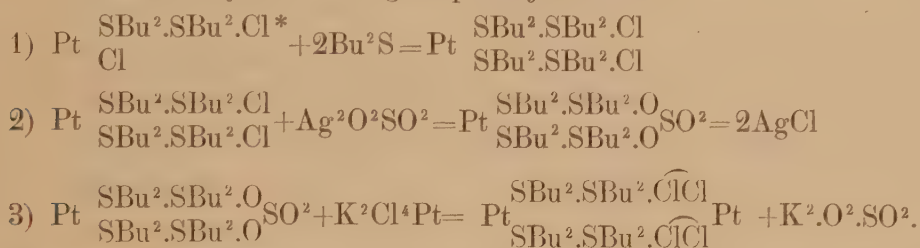
- 1) mörkgula i eter lösliga prismor, som smälta vid $+40^{\circ}$ C.
- 2) ljusgula i grönt stötande, i eter temligen svårlösliga prismor, som smälta vid $+77^{\circ}$ C., samt
- 3) tunna fjäll, som smälta något före $+20^{\circ}$ C.

Utaf dessa föreningar erhöles såsom nämnt N:o 1 och N:o 3 vid försöket I, N:o 2 och N:o 3 och måhända äfven N:o 1 vid försöket II.

Den olika konstitutionen belyses af följande kemiska reaktioner:

N:o 1 och N:o 3 öfvergå vid tillsats af sulfid till en olja, som icke ens vid afkylning till -17° C. kan förmås att kristallisera, och som sedan genom att afgifva sulfid öfvergår till N:o 2. Vid samma behandling undergår N:o 2 ingen förändring. Denna senare ger med silfversulfat ett i vatten lösligt sulfat, som, fäldt med klorkalium, gifver samma klorid tillbaka. Af det ofvan anförda framgår, att N:o 2 utan tvifvel är *symmetrisk klorid* d. v. s. motsvarar BLOMSTRANDS β -klorid.

Om N:o 1 försättes med sulfid, räknadt efter 2 mol. sulfid på 1 mol. sulfinförening, och den bildade disulfinföreningen behandlas med en vattenlösning af silfversulfat i beräknad mängd, erhålles en lösning af platodisulfinsulfat. Om denna lösning försättes med platoklorkalium, erhålles en vid rumstemperatur oljig fällning, som till alla delar liknar N:o 3, hvilken förening sålunda skulle utgöras af *platodisulfinkloroplatin* och motsvara *Magnus gröna salt*. Reaktionerna synas hafva gått på följande sätt:



N:o 1, hvilken utgör den öfvervägande beståndsdelen i den produkt, som erhålles, då platoklorkalium, löst i vatten, skakas med sulfid (utan alkohol), motsvarar med all säkerhet BLOMSTRANDS α -klorid. Den ger såsom nämnt vid behandling med sulfid β -klorid till slutprodukt. Härtill kommer, att dess förhållande till silfvernitratt hänvisar på en olika stark bindning af de båda kloratomerna. Till en afvägd mängd klorid i alkohollösning sattes en alkohollösning af silfvernitratt, beräknadt för borttagande af hela klormängden. Som båda substanserna befunno sig i lösning, borde, om båda kloratomerna varit lika rörliga, fullständig omsättning genast skett, men så visade sig ej vara fallet. Väl uppstod en stor fällning omedelbart, men äfven sedan denna affiltrerats, afsatte sig småningom nästan lika mycket klorsilfver ånyo men mycket långsamt. Efter lösningsmedlets afdunstning befans något silfvernitratt vara oanvänt och det bildade sulfinnitrattet vara något klorhaltigt (se analys af α -platobutylsulfinnitratt).

* Bu = butyl.

Det vill sålunda synas, som om ifrågavarande förening hade dels lösare dels fastare bunden klor. Den olika fasthet, hvarmed kloratomerna äro bundna, hänvisar åter på ett olika sätt för deras bindning. Sannolikt är den fastare kloratomen bunden vid platina, den lösare vid svafvel.

Härmed synes mig bevisadt att N:o 1 är *osymmetrisk klorid*.

A. Med tvåvärdig platina.

1. α -derivat.



framställes genom att till en vattenlösning af platoklorkalium sätta butylsulfid i beräknad mängd. Blandningen omskakas väl, hvarvid först en olja bildas, som så småningom hårdnar, i den mån lösningen blifver färglös. Ur den sålunda erhållna massan, som till ungefär $\frac{3}{4}$ består af α -klorid, erhålles denna genom kristallisering ur alkohol vid vanlig rumstemperatur. Det samtidigt bildade platodisulfinkloroplatinitet¹ kristalliserar först vid lindrig afkylning, men utfaller som en olja vid tillräcklig koncentrerings vid vanlig rumstemperatur.

α -kloriden löses temligen lätt i alkohol och eter och synnerligen lätt i kloroform, kristalliserar i stora rödgula prismor, smälter vid $+40^{\circ}$ C.

Angående saltets kristallografiska egenskaper meddelar WEIBULL följande: " *α -butylsulfinklorid*, asymmetrisk.

Höggula kristaller, som endast ur en blandning af kloroform och absolut alkohol kunna i mätbar form framställas.

Uppträdande ytor: de tre pinakoiderna a {100}, b {010} och c {001}. Endast c {001} är jemn och speglade; de andra ytorna äro alltid råa. Tydliga genomgångar efter basplanet. Tvillingbildning mycket vanlig i synnerhet vid sådana lösningsmedel (ex. kloroform), i hvilka saltet är synnerligen lösligt. Kristallerna oftast prismatiska efter zonen $a:b$ eller tafel efter b {010}.

Vinklar:	F.
$b:c = (010):(001)$	$77^{\circ} 21'$
$b:a = (010):(100)$	$65^{\circ} 38'$
$a:c = (100):(001)$	$87^{\circ} 27'."$

¹ Jmf. pag. 9.

Analys I. 0,1966 gr. substans förbrändes enligt Klasons metod och lemnade dervid 0,0686 gr. Pt, samt 0,1652 gr. BaO^2SO^2 med 0,02266544 gr. S.

Analys II. 0,179 gr. subst. förbrändes på samma sätt och erhöles 0,0897 gr. AgCl med 0,02218281 gr. Cl.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.	
		I	II
Pt = 195 —	34,946	34,89	—
S ² = 64 —	11,470	10,53	—
Cl ² = 71 —	12,724	—	12,39
C ¹⁶ = 192 —	34,409	—	—
H ³⁶ = 36 —	6,451	—	—
	<u>558</u>	<u>100,000</u>	



Vid behandling af α -klorid med AgONO^2 , båda i alkoholisk lösning, tycktes omsättning ske genast, men visade det sig sedan, att sannolikt utbyte skett endast vid den ena kloratomen, då reaktionen, sedan den hunnit öfver sitt första stadium, gick ytterst trögt. Fullständig var den i det närmaste efter tvenne dagars förlopp. Föreningen är en olja af sirups konsistens.

Analys I. 0,1982 gr. subst. gaf vid förbränning efter Klasons metod 0,0635 gr. Pt samt 0,0104 gr. AgCl med 0,00257192 gr. Cl.

Analys II. 0,2095 gr. subst. gaf vid 14° C. och 760 mm. 7 cc. N, välgande 0,0082 gr.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.	
		I	II
Pt = 195 —	31,915	32,54	—
S ² = 64 —	10,474	—	—
C ¹⁶ = 192 —	31,424	—	—
H ³⁶ = 36 —	5,892	—	—
N ² = 28 —	4,583	—	3,914
O ⁶ = 96 —	15,712	—	—
Cl = —	—	1,297	—
	<u>611</u>	<u>100,000</u>	

2. β -derivat.

bildas jemte platodisulfinkloroplatinat, då en vattenlösning af platoklorkalium skakas med en alkohollösning af normalbutylsulfid. Hela massan öfverföres småningom till β -klorid, om öfverskott af sulfid tillsättes. Föreningen kan också framställas af α -klorid genom behandling af sulfid. Den bildade disulfinföreningens afgifvande af sulfid går dock temligen långsamt. Vid behandling af β -klorid* med silversulfat erhöles ett i vatten lösligt sulfat, som vid tillsats af klorkalium återigen öfverfördes till β -klorid. Saltet är något lösligt i butylsulfid, men förändras ej genom inverkan af densamma till sin natur. Synes ej gifva någon disulfinförening. Kristaller stötande i grönt, ljusare än α -klorid. Lättlösliga i kloroform, något svårare lösliga i eter och alkohol. Smältpunkt 77°C .

Angående kristallformen meddelar WEIBULL:

"Fyrsidiga asymmetriska taflor. Endast trenne ytor äro observerade nämligen: basplanet b {010} samt de båda planparen a {100} och c {001}.

Kristallerna, som äro tafvelformiga efter c {001}, klyfvas efter denna yta. De observerade vinklarne äro:

	F.
$c : b = (001) : (010)$	$60^\circ 14'$
$c : a = (001) : (100)$	$40^\circ 7'$
$a : b = (100) : (010)$	$68^\circ 50'$

En svängningsriktning bildar omkring 20° mot kanten till b {010} på den bäst utbildade ytan c {001}.

Analys: 0,219 gr. substans gaf 0,077 gr. Pt, 0,1156 gr. AgCl med 0,02858788 gr. Cl samt 0,1769 gr. BaO^2SO^2 med 0,02428837 gr. S.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.
Pt = 195 —	34,946	35,16
S ² = 64 —	11,470	10,98
Cl ² = 71 —	12,724	12,92
C ¹⁶ = 192 —	34,409	—
H ³⁶ = 36 —	6,451	—
558	100,000	



β -Sulfatet i vattenlösning fälles med bromkalium, hvarvid bromiden uppstod såsom en gul, flockig, i vatten olöslig fällning. Samma förening erhöll jag äfven genom direkt behandling af platobromkalium med sulfid. Inverkan skedde lättare än vid platoklorkalium. β -bromid löses lätt i kloroform, något svårare i alkohol och eter. Kristalliserar i brungula taflor, som smälta vid 65°C .

WEIBULL meddelar:

"Platobutylsulfinbromid, rombisk.

Stora brungula taflor efter basplanet c {001}, ur de vanliga lösningsmedlen utan skarp begränsning. De optiska axlarne framträda på den tafvelformiga ytan; axelvinkeln stor, omkring 90° . Tydliga genomgångar efter samma yta (Isomorf med jodiden)".

Analys I. 0,2202 gr. substans gaf 0,0665 gr. Pt, 0,1408 gr. BaO^2SO^2 (förbr. gick något fort) med 0,01933184 gr. S samt 0,1285 gr. AgBr med 0,05467675 gr. Br.

Analys II. 0,2007 gr. subst. gaf 0,0607 gr. Pt, 0,1447 gr. BaO^2SO^2 med 0,01986731 gr. S samt 0,1175 gr. AgBr med 0,04987875 gr. Br.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.	
			I	II
Pt	= 195	— 30,139	30,20	30,24
Br ²	= 160	— 24,730	24,83	24,85
S ²	= 64	— 9,891	8,78	9,899
C ¹⁶	= 192	— 29,675	—	—
H ³⁶	= 36	— 5,575	—	—
	647	100,000		



Framställd genom att till β -sulfatlösning sätta jodkalium, bildar jodiden en tung, flockig, rödbrun, i vatten olöslig fällning. Samma salt bildas äfven direkt och synnerligen lätt vid skakning af platojodkalium med butylsulfid. Saltet löses svårt i alkohol, lätt i kloroform, kristalliserar bäst ur en blandning af båda. Bildar stora mörkröda taflor, som smälta vid 67°C .

WEIBULL meddelar:

"*Platobutylsulfinjodid*, Rombisk.

Fyrsidiga taflor. $a : b : c = 1,256 : 1 : ?$

Observerade ytor: Basplan c {001}, pinakoiden b {010} och prismat p {110}.

Kristallerna äro tafvelformiga efter b {010} och klyfvas efter denna yta.

Vinklar:

F.

$$p : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) \quad 102^\circ 58'$$

$$b : c = (010) : (001) \quad 89^\circ 35' \quad - \quad 90^\circ 5'$$

Första bissektrisen är = b -axeln, och de optiska axlarnes plan ligger i {100}. Axelvinkeln i glas är 70° . Dubbelbrytning negativ."

Analys I. 0,214 gr. subst. gaf 0,0565 gr. Pt, 0,1369 gr. AgI med 0,07396707 gr. I samt 0,1376 gr. Ba O² SO² med 0,01889248 gr. S.

Analys II. 0,2018 gr. subst. gaf 0,0532 gr. Pt, 0,1279 gr. AgI med 0,06910437 gr. samt 0,1252 gr. BaO²SO² med 0,01718996 gr. S.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.	
		I	II
Pt = 195 —	26,313	26,40	26,36
S ² = 64 —	8,637	8,83	8,52
I = 254 —	34,28	34,56	34,24
C ¹⁶ = 192 —	25,91	—	—
H ³⁶ = 36 —	4,86	—	—
	741	100,000	



uppkommer såsom en hvit, i vatten olöslig fällning, då β -sulfatet försättes med en lösning af kaliumnitrit. Om kaliumplatinanitrit löst i vatten skakas med butylsulfid erhålles märkvärdigt nog samma förening. Inverkan skedde något lättare än vid platoklorkalium, men trögare än vid platobromkalium. Att man här ej erhåller α -nitrit är så mycket egendomligare, som under motsvarande förhållanden α -nitrit erhålles såväl med propyl-¹ som isobutyl-sulfid.² Platobutyl-sulfinnitritet löses svårt i eter och alkohol, lätt deremot i kloroform och kri-

¹ l. c.

² Se isobutylsulfinföreningarne.

stalliserar särdeles väl ur en blandning af de båda sistnämnda lösningsmedlen. Bildar tjocka, starkt glänsande, färglösa taflor eller prismor, som smälta vid 193° C.

WEIBULL har meddelat följande kristallografiska upplysningar:

"*Platobutylsulfinnitrit*, rombiskt.

Hvita glänsande taflor. $a : b : c = 0,898 : 1 : 2,067$.

Observerade ytor: basplanet $c \{001\}$, pyramiderna $o \{111\}$, $\omega \{112\}$ och prismat $p \{110\}$.

Taflor efter $c \{001\}$, hvilka begränsas af pyramiderna $o \{111\}$ eller prismat $p \{110\}$. Den trubbigare pyramiderna å endast en kristall observerad. Ytorna sällan jemna. Genomgångar efter $c \{001\}$.

Vinklar:	F.	B.
$c : o = (001) : (111)$	$72^{\circ} 5'^{*1}$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$78^{\circ} 58'^{*}$	—
$p : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}\bar{0})$	$84^{\circ} 31'$	$83^{\circ} 52'$
$o : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{0})$	$84^{\circ} 37'$	$84^{\circ} 10'$
$c : \omega \quad (001) : (112)$	$57^{\circ}, 30$ (appr.)	$57^{\circ} 6\frac{1}{2}'$

De optiska axlarnes plan sammanfaller med basplanet.

Analys I. 0,2056 gr. subst. gaf 0,0695 gr. Pt samt 0,1703 gr. Ba O^2SO^2 med 0,02338219 gr. S.

Analys II. 0,1938 gr. subst. gaf vid 16° C och 761 mm. 9,2 cc N, som väga 0,0107 gr.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.	I	II
Pt = 195 —	33,679	33,803	—	—
S ² = 64 —	11,053	11,373	—	—
N ² = - 28 —	4,836	—	—	5,52
O ⁴ = 64 —	11,053	—	—	—
C ¹⁶ = 192 —	33,160	—	—	—
H ³⁶ = 32 —	6,218	—	—	—
	<u>579</u>	<u>100,000</u>		

¹ De med asterisk försedda vinklarne äro använda såsom fundamentalvinklar vid beräkningen.

3. Disulfinföreningar.

Om till α -klorid sättes en afvägd mängd sulfid, beräknad efter 2 mol. på 1 mol. α -klorid,¹ erhålles en olja, som endast långsamt afger sulfid, hvarför den kan stå under vatten en längre tid utan märkbar förändring. Denna olja visar sig alls icke vara löslig i vatten².

Den sålunda uppkomna oljan utgöres antagligen af



Behandlar man denna förening med silfversulfatlösning sker omsättning ytterst lätt. Jemte rent klorsilfver erhålles en klar gulaktig lösning, som sannolikt innehåller



Försättes nemligen denna lösning med klorkalium utfaller en olja, hvilken påtagligen är samma förening som den ursprungligen af α -klorid och butylsulfid erhållna flytande substansen. Utaf dessa reaktioner framgår, att den först erhållna oljan utgör en verklig kemisk förening och icke en blott lösning af α -klorid i butylsulfid. Genom att till disulfinulfatet sätta brom- och jodkalium respektive erhållas oljartade fällningar, som äfven torde utgöras af disulfinalter.

Af de ofvannämnda föreningarne är sulfatet (i lösning) det mest beständiga (afger endast sulfid märkbart vid upphettning), dernäst kommer kloriden, så bromiden och sist jodiden. Något *disulfinnitrit* existerar alls icke. Vid sulfatets försättande med kaliumnitrit, afskiljes sulfid och β -nitrit utfaller såsom en fast flockig fällning.

¹ Vid metylsulfinföreningarne (ENEUSKE: Om platinas metylsulfinbaser p. 19) användes β -klorid, som vid behandling med sulfid under vatten gaf en klar lösning af den bildade disulfinföreningen. Genom att låta silfversulfat inverka på densamma erhöles ett likaledes i vatten lösligt sulfat. Vid tillsats af klor- el. bromkalium erhöles ingen fällning. Med jodkalium erhöles platometylsulfinjodid.

² Om α -platosetylulfinchlorid under vatten behandlas med etylsulfid erhålles en klar vattenlösning. (BLOMSTRAND: Zur frage über die Sättigungskapazität der Grundstoffe insbesondere des Schwefels p. 193.) Samma är också förhållandet om α -plato-propylsulfinchlorid undergår motsvarande behandling. Användes här i stället propylsulfid går den bildade disulfinchloriden ej i lösning. (RUDELIUS: platinapropylsulfinföreningar p. 15.) α -isobutylsulfinchlorid behandlad med etyl-, propyl- el. isobutylsulfid går under inga förhållanden i lösning.

Utaf andra tänkbara disulfidföreningar har endast en framstälts nemligen



Saltet erhålles alltid i mindre mängd vid beredning af α -klorid och i relativt större mängd, då platoklorkalium behandlas med alkoholisk butylsulfid. Sammansättningen bevisas af dess framställning af disulfinsulfatet genom fällning med platoklorkalium, hvarvid föreningen bildas genom dubbelt utbyte (Reaktionsformeln se pag. 9.)

Detta dubbelsalt är ganska beständigt, tål längre förvaring, upphettning på vattenbad, angripes långsamt af silfversulfat och öfvergår, då gerna lindrig upphettning behöfver användas, till β -sulfat. Det är vid vanlig rumstemperatur segflytande och kan genom uppvärmning med handen erhållas så pass lättflytande, att det kan hållas ur ett kärl i ett annat. Löses lätt i eter, alkohol och kloroform och kan bringas att kristallisera i tunna blad genom afkylning af lösningen under $+10^\circ \text{ C}$. Någon fast smältpunkt har jag ej iakttagit. Smältpunkten synes ligga mellan $+17^\circ$ och $+20^\circ \text{ C}$.

Analys: 0,2678 gr. substans lemnade vid förbränning 0,095 gr. Pt, 0,2092 gr. $\text{Ba}^2\text{O}^2\text{SO}^2$ med 0,02872316 gr. S (förbränningen gick något fort) samt 0,133 gr. AgCl med 0,0341274 gr. Cl.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.
Pt = 195 —	34,946	35,474
S ² = 64 —	11,470	10,73
Cl ² = 71 —	12,724	12,74
C ¹⁶ = 192 —	34,409	—
H ³⁶ = 36 —	6,451	—
558 —	100,000	

Motsvarande propylsulfidförening har Rudelius framställt genom att lösa α -klorid i vattenspädd alkohol. Jag gjorde samma försök med α -butylsulfinklorid. Efter lösningens afdunstning syntes återstoden smörjig, men hårdnade efter hand och visade sig snart ega samma egenskaper, som den ursprungliga substansen. Att alkoholen dock spelar någon rol vid dubbelsaltets bildning, synes af dess uppkomst af kaliumplatinaklorur med alkoholisk sulfid.

B. Med fyrvärdig platina.



erhölls genom klorering af β -kloriden (i kloroformlösning) och bildar små ej mätbara kristaller. Smältpunkt 84° C. Samma förening erhöles genom klorering af α -klorid.

Analys: 0,1717 gr. subst. gaf 0,0539 gr. Pt, 0,130 gr. BaO^2SO^2 med 0,017849 gr. S samt 0,1543 gr. Ag Cl med 0,03815839 gr. Cl.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.
Pt	= 195 —	31,002	31,39
Cl ⁴	= 142 —	22,575	22,22
S ²	= 64 —	10,175	10,395
C ¹⁶	= 192 —	30,525	—
H ³⁶	= 36 —	5,723	—
		629	100,000

Existensen af ofvanstående förening visar, att platobutylsulfinföreningarna i likhet med de flesta platosulfinföreningar med lätthet öfverföras till platinföreningar¹.

II. Isobutylsulfinföreningar.

Om kaliumplatinaklorur, löst i vatten, skakas tillsammans med isobutylsulfid, sker inverkan mycket långsamt. Vid försöket användes sulfid, beräknad efter 2 mol. på 1 mol. platina. Efter några timmars skakning erhöles en smörjig massa, som småningom hårdnade. Fullständig blef reaktionen först efter flera dagars förlopp. Resultatet af sulfidens inverkan blef β -klorid, hvilket visade sig vid närmare studium af den bildade föreningen. För att påskynda sulfidens inverkan varierades försöket så, att sulfiden, löst i alkohol, tillsattes i små portioner. Reaktionen gick nu på några få timmar. Den erhållna substansen, som vid analys befans innehålla 2 mol. sulfid på 1 at. platina, visade sig utgöra en blandning af tvenne isomera klorider, af hvilka den ena lätt löstes

¹ Vid isopropylsulfinföreningarna existera ej klor- el. bromplatinföreningar deremot finnas tetrajodid (analyserad), jodobromid samt jodoklorid (?) under det att motsvarande föreningar ej kunde framställas vid normalpropylsulfinföreningarna. (RUBELIUS: "Platinapropylsulfinföreningar" pag. 45 och 26.)

i eter och smälte vid 70° C., den andra visade sig deruti temligen svårslöslig och hafva en smältpunkt belägen vid 139° C. Jag betecknar i det följande den i eter lättlösliga substansen med I och den i eter svårslösliga med II.

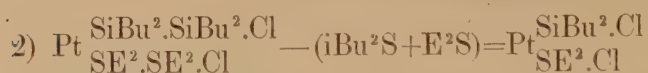
De båda kloridernas olika löslighet i eter använde jag att skilja dem åt, erhöll dervid II fullkomligt ren och I åtminstone tillnärmelsevis fri från II. För att utröna dessa båda kroppars konstitution behandlade jag dem hvar för sig med sulfid (2 mol.), hvarvid I upptog sulfid och dermed bildade en olja, som ganska hastigt afgaf sulfid och öfvergick till II. Denna senare förening undergick vid samma behandling ingen förändring och visade till och med högst ringa löslighet i sulfid. Närmare belysas de båda kloridernas konstitution genom deras olika förhållande till silfverniträt. I dekomponeras lätt till hälften af alkoholiskt silfverniträt, hvarefter utbyte sker ytterst långsamt, fastän både kloriden och silfversaltet vid försöket befunno sig i lösning. Silfverniträt användes tillräckligt för borttagande af hela klorhalten, men befans det oakadt återstoden efter klorsilfrets aflägsnande och lösningsmedlets afdunstning till största delen utgöras af kristalliniskt kloroniträt.¹ II dekomponerades med stor lätthet fullständigt af alkoholiskt silfverniträt, och erhöles dervid ett väl kristalliserande niträt. Vid I kan man sålunda med skäl antaga en olika bindning af kloratomerna, under det att vid II ingen anledning finnes till ett sådant antagande. Härtill kommer att II med silfversulfat ger ett i vatten lösligt sulfat, som, försatt med klorkalium ger samma klorid tillbaka.

På grund af ofvanstående reaktioner synes mig till fullo bevisadt, att den i eter lättlösliga substansen (I) utgöres af α -klorid, den svårslösliga (II) af β -klorid. Den tredje isomera, som jag anser mig hafva funnit vid normalbutylsulfidföreningarne, har jag vid isobutylföreningarne icke lyckats påvisa.

Jag har gjort försök att af α -kloriden framställa blandade föreningar, men utan önskad resultat. Jag lät först etylsulfid inverka på α -kloriden, hvarvid denna öfvergick till en flytande substans, som småningom fast ganska långsamt afgaf sulfid, men vid analys af den erhållna substansen visade sig denna ej vara fullt ren. Analysen gaf för litet svafvel och platina för att vara en ren isobutyl-etyl-sulfidförening och för mycket af båda för att vara ren β -klorid. Den erhållna substansen innehöll således säkert β -klorid, möjligen något β -etyl-sulfinklorid, men sannolikt äfven något af den åsyftade föreningen.

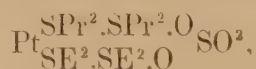
¹ Jmfr. p. 23.

Om reaktionen gått efter önskan, skulle den försiggått efter följande formler:



Motsvarande försök har BLOMSTRAND gjort och på sådant sätt framställt både etyl-propyl- och etyl-metyl-sulfinföreningen.

RUDELIUS lyckades vid propylsulfin-föreningarne¹ efter ofvan beskrifna metod ej erhålla någon enhetlig produkt. Han varierade då försöket så, att sedan α -klorid hopblandats med 2 mol. E^2S , en equivalent mängd silfversulfat tillsattes. Efter lindrig uppvärmning och skakning erhöles lätt en klar lösning, under det att klorsilfver afskildes. Till lösningen, som han ansåg innehålla



sattes först klorkalium, men då den dervid uppkomna fällningen var halffast, fälades vid ett annat försök med jodkalium, hvarvid en jodid af sammansättningen $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SPr}^2.\text{I} \\ \text{SE}^2.\text{I} \end{smallmatrix}$ erhöles.

Jag har försökt att efter den sist anförda metoden framställa $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{I} \\ \text{SE}^2.\text{I} \end{smallmatrix}$, men erhöles till största delen β -jodid. Måhända skulle det gått bättre, om jag i stället för E^2S användt Pr^2S , men hade det då varit svårare att genom analys afgöra sammansättningen.

Då jag vid mina försök att framställa blandade föreningar ej ur de erhållna substanserna kunnat isolera några mätbara kristaller, så har jag uppgifvit hoppet att på denna väg komma till några positiva resultat.

A. Med 2-värdig platina.

1 α -derivat.



Den ursprungliga produkten af isobutylsulfidens (i alkoholisk lösning) inverkan på platoklorkalium torkas, tvättas med alkohol, behandlas med en ej

* iBu = isobutyl, E = etyl och Pr = propyl.

¹ (l. c.)

för stor mängd eter, i hvilket lösningsmedel saltet är ganska lösligt och filtreras skyndsamt, då det erhålles temligen rent (smältpunkt 75° — 81° C.) Föreningen erhålles äfven genom upphettning af β -klorid något öfver smältpunkten och kan på denna väg erhållas fullkomligt ren. Smälter vid 83° C., men börjar mjukna vid 80° C. Löses lätt i kloroform, något mindre lätt i alkohol, men är olöslig i vatten. Kristalliserar ur använda lösningsmedel i tunna taflor. α -Kloriden tål upphettning till 170° C. och deröfver utan sönderdelning eller förändring. Öfverföres af mera sulfid till motsvarande β -förening och utmärker sig genom den olika styrka, hvarmed de båda kloratomerna äro bundna (se kloronitrat). Öfvergår vid klorering och bromering till β -platinförening.

Löslighetsbestämning: 2,188 gr. vid 15° C. mättad eterlösning lemnade efter afdunstning 0,3547 gr. klorid. Sål. löses 1 del salt i 5,2 delar eter.

WEIBULL meddelar om kristallformen:

"Den lösliga α -kloriden bildar tunna 4-sidiga taflor, som smälta vid 75° C.

Kristallsystem: rombiskt.

De tunna taflorna, som jag erhöll ur alkohol tyckas vara begränsade af de tre pinakoiderna: $a \{100\} \propto \bar{P} \infty$, $b \{010\} \propto \bar{P} \infty$ och $c \{001\} \propto P$. Mätningarne afvika ibland betydligt från 90° . Dock voro alla ytorna ojemna och reflexerna dåliga. De optiska axlarne utträda å den tafvelformiga ytan och ligga i ett med den längre kanten parallellt plan. Den här synliga neg. bissektrisen tyckes vara normal. Vid omkristallisering ur kolsvafva erhöll jag några monosymmetriska kristaller, som voro identifierbara med β -klorid,¹ och till sist en smörjig massa (α -klorid)."

Analys I. 0,2355 gr. substans gaf 0,0812 gr. Pt samt 0,1185 gr. AgCl med 0,02930505 gr. Cl.

Analys II. 0,2383 gr. subst. gaf 0,081 gr. Pt, 0,108 gr. AgCl med 0,02987384 gr. Cl samt 0,2015 gr. BaO²SO² med 0,02766595 gr. S.

Analys III. 0,180 gr. subst. gaf 0,113 gr. H²O med 0,012556 gr. H samt 0,2313 gr. CO² med 0,063082 gr. C.

¹ Det af WEIBULL undersökta materialet hade erhållits genom att ur en blandning af α - och β -klorid utlösa α -kloriden med eter och kunde sålunda svårigen vara fullkomligt fritt från β -klorid. (Förfins anm.).

Utfördt i procent:

		Ber.		Fun.		
				I	II	III
Pt	= 195	— 34,95	— 34,48	33,99	—	—
S ²	= 64	— 11,47	—	11,61	—	—
Cl ²	= 71	— 12,72	12,44	12,54	—	—
C ¹⁶	= 192	34,41	—	—	35,045	—
H ³⁶	= 36	6,45	—	—	6,975	—
		558	100,00			

Platosemidiisobutylsulfinnitrit $\text{Pt}_{\text{NO}^2}^{\text{SiBu}^2, \text{SiBu}^2, \text{NO}^2}$

erhölls vid skakning af en kaliumplatinanitrit-lösning med isobutylsulfid. Sulfiden inverkar här lättare än vid platoklorkalium men trögare än vid platobromkalium. Lättast sker inverkan vid platojodkalium. Saltet bildar ytterst små firsidiga taflor, som genom öfvervägande tillväxt i hörnen öfvergå till fyruddiga stjernor, hvilka åter vid ytterligare tillväxt bilda fjäderformiga gytt-ringar (jmf. kloronitrat). Smälter vid 183° C. under sönderdelningssymptom.

WEIBULL har meddelat:

"*Platosemidiisobutylsulfinnitritet* bildar ytterligt små tunna rätvinkligna taflor, troligen tillhörande det rombiska systemet. Ej identiskt med β -nitrit."

Analys I. 0,1913 gr. subst. gaf 0,0636 gr. Pt samt 0,1498 gr. BaO^2SO^2 med 0,02056754 gr. S.

Analys II. 0,1719 gr. subst. gaf vid 13° C. och 760 mm. 7,2 cc N, vägande 0,0084 gr.

Utfördt i procent:

		ber.		fun.	
				I	II
Pt	= 195	— 33,680	33,25	—	—
S ²	= 64	— 11,053	10,75	—	—
N ²	= 28	— 4,836	—	4,945	—
O ⁴	= 64	— 11,053	—	—	—
C ¹⁶	= 192	— 33,160	—	—	—
H ³⁶	= 36	— 6,218	—	—	—
		579	100,000		



α -Klorid, löst i alkohol, försattes med alkoholiskt silfverniträt, beräknadt för borttagande af båda kloratomerna. Vid reaktionen användes endast ungefär halfva silfvermängden, under det att andra hälften befans oanvänd vid lösningsmedlets afdunstning. Jemte klorsilfver fans i återstoden förutom oanvänt silfverniträt α -sulfinkloronitratet samt dessutom en seg substans, som antagligen utgjordes af α -nitrat. De organiska ämnena utdrogos med kloroform, och efter dennas afdunstning utlöstes den sega substansen med alkohol. Det sålunda renade kloronitratet kristalliserar i ytterst små, snedt fyrsidiga taflor, som visa liknande tillväxtfenomen med det nyss beskrifna α -nitritet. Föreningen löses lätt i eter och kloroform.

Analys I. 0,1811 gr. substans gaf 0,0598 gr. Pt, 0,045 gr. AgCl med 0,0111285 gr. Cl samt 0,1362 gr. BaO^2SO^2 med 0,01870026 gr. S.

Analys II. 0,1917 gr. subst. gaf vid 15°C . och 756 mm. 5,15 cc N, vägande 0,0060 gr.

Utfördt i procent:

			ber.	fun.	
				I	II
Pt	=	195	—	33,362	33,02
S ²	=	64	—	10,950	10,33
Cl	=	35,5	—	6,073	6,14
N	=	14	—	2,395	—
C ¹⁶	=	192	—	32,848	3,13
O ³	=	48	—	8,212	—
H ³⁶	=	36	—	6,150	—
			584,5	100,000	

Något α -sulfat har ej kunnat framställas. Vid α -kloridens behandling med silfversulfat erhöles smörjiga produkter, hvilkas sammansättning ej kunnat utrönas.

2 β -derivat.



Produkten utaf isobutylsulfidens inverkan på platoklorkalium torkades och behandlades upprepade gånger med eter, tills konstant smältpunkt erhöles.

Saltet erhöles då rent såsom ett fint, i vatten olösligt, gult pulver, som svårt löstes i eter och kall alkohol, lättare i varm alkohol och synnerligen lätt i kloroform. Kristalliserar ur alkohol i sneda, firsidiga, nästan färglösa taflor, som smälta vid 139° C. Ur en blandning af kloroform och alkohol eller ur enbart kloroform afsätta sig långa, klart gula prismor, som visa den egendomligheten, att de efter upptagande ur lösningsmedlet hastigt blifva matta och ogenomskinliga. Samma är förhållandet, om i st. f. kloroform kolsvafva användes.

Denna egendomlighet har äfven iakttagits vid några få andra sulfinföreningar.¹ WEIBULL, som vid sina kristallografiska undersökningar närmare studerade dessa förhållanden, fann att vittringen berodde derpå, att de respektive salternas kristaller före vittringen innehöllo en viss mängd af lösningsmedlet.

Löslighetsbestämning: 2,1875 gr. vid 11° mättad eterlösning lemnade vid afdunstning 0,0455 gr. β -klorid. Sål. löses 1 del klorid i 47,1 delar eter.

WEIBULL meddelar om kristallformen:

1) " β -isobutylsulfinklorid, gröngul.² De till undersökning föreliggande kristallerna voro snedt 4-sidiga, gröngula, i luften beständiga taflor.

Monosymmetrisk, $\beta = 48^{\circ} 8' 50''$. $a : b : c = 1,5582 : 1 : ?$

Observerade ytor: basplanet $c \{001\}$ och prismet $p \{110\}$. Kristallerna, som äro tafvelformiga efter $c \{001\}$, klyfvas lätt efter denna yta.

Vinklar:

F.

$$c : p = (001) : (110) \quad 69^{\circ} 11'*$$

$$p : p' = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) \quad 98^{\circ} 30\frac{1}{4}'*$$

De optiska axlarnes plan sammanfalla med symmetriplanet. En axel synlig genom $c \{001\}$. Axelvinkeln stor (omkr. 110°).

2) β -isobutylsulfinklorid + CS_2 , blekgul.

Vid omkristallisering af nyss beskrifna förening ur kolsvafva erhöil jag matt gula, lätt vittrande kristaller af helt annat utseende och afvikande konstanter.

Monosymmetrisk, $\beta = 69^{\circ} 23' 50''$. $a : b : c = 1,3811 : 1 : 1,7265$.

Observerade ytor: basplanet $c \{001\}$ klinodomat $\{011\}$ och prismet $p \{110\}$.

Sexsidiga taflor efter $c \{001\}$ begränsade af prismet och domat; knappast klyfbara efter $c \{001\}$.

¹ Af hittills kända platinasulfinföreningar äro vittrande: β -metylsulfinklorid (l.c.), dipropylsulfinkloroplatinit (l.c.), β -isobutylsulfinklorid, benzylsulfinklorid samt benzylsulfimbromid (se längre fram).

² Kristalliserad (af förf.) ur alkohol.

Vinklar:	Fun.	Ber.
$p : p = (110) : (110)$	$104^{\circ} 33'$	—
$c : p = (001) : (110)$	$77^{\circ} 34'$	—
$c : q = (001) : (011)$	$58^{\circ} 15'$	—
$p : q = (110) : (011)$	$37^{\circ} 52'$	$38^{\circ} 11' 40''$
$p : q = (110) : (011)$	$56^{\circ} 14'$	$55^{\circ} 59' 30''$

De optiska axlarna ligga i symmetriplanet. En axel tydligt synlig genom {001}. Axelvinkeln stor."

Till dessa tvenne, af WEIBULL beskrifna former kunna läggas ännu två sådana, båda innehållande kristallkloroform och båda väl kristalliserande men på grund af sin obeständighet knappast kristallografiskt bestämbara, såsom:

3) β -isobutylsulfinklorid + CHCl_3 , klart gul.

Bestämning af kloroformhalten: 0,2408 gr. substans, kristalliserad vid $+15^{\circ} \text{C}$. och hastigt torkad mellan filtrerpapper afgaf vid lindrig upph. 0,0415 gr. CHCl_3 , som i procent utgör 17,23. Ber. 17,64 %.

4) β -isobutylsulfinklorid + 2CHCl_3 , klart gul.

Bestämning af kloroformhalten:

Försök I. 0,294 gr. subst., kristalliserad vid -1°C ., men för öfrigt behandlad såsom föreg. afgaf 0,0875 gr. CHCl_3 , hvilket i procent utgör 29,77. Ber. 29,99 %.

Försök II. 0,3515 gr., kristalliserad vid 0°C . och underkastad samma behandling, afgaf 0,1017 gr. CHCl_3 , hvilket i procent utgör 28,93.

Analys I. 0,2122 gr. subst. gaf 0,074 gr. Pt, 0,0995 gr. AgCl med 0,02460635 gr. Cl och 0,1755 gr. BaO^2SO^2 med 0,02409615 gr. S.

Analys II. 0,2626 gr. subst. gaf vid förbränning med kromsyrad blyoxid 0,1519 gr. H^2O med 0,0169 gr. väte samt 0,3248 gr. CO^2 med 0,08858 gr. C.

Utfördt i procent:

			ber.	fun.	
				I	II
Pt	=	195	—	34,946	34,87
S^2	=	64	—	11,470	11,36
Cl^2	=	71	—	12,724	11,596
C^{16}	=	192	—	34,409	—
H^{36}	=	36	—	6,451	—
			558	100,000	6,44

Platosisobutylsulfonbromid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2\text{Br} \\ \text{SiBu}^2\text{Br} \end{smallmatrix}$

framställes genom att fälla β -sulfat med bromkalium, hvarvid bromiden utfaller såsom en mörkgul, flockig fällning, som i början kännes något klibbig, men som vid omröring fullständigt hårdnar. Föreningen löses svårt i alkohol, lättare i eter, särdeles lätt i kloroform och kristalliserar derur i tunna sexsidiga taflor, som smälta vid 143° — 144° C. Samma förening erhålles direkt genom behandling af platobromkalium med sulfid.

Enligt WEIBULL kristalliserar platosisobutylsulfonbromiden i det rombiska systemet.

Analys I. 0,155 gr. subst. gaf 0,0465 gr. Pt.

Analys II. 0,1807 gr. subst. gaf 0,0822 gr. AgCl, hvilket motsvarar 0,04582 gr. Br samt 0,123 gr. BaO^2SO^2 med 0,0168879 gr. S.

Bromen vägdes först såsom AgBr, men då genom reduktion vid filterförbränningen förlust af brom uppstått öfverfördes AgBr genom klorering till AgCl och vägdes såsom sådant.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.	
			I	II
Pt	= 195 —	30,139	30,00	—
Br ²	= 160 —	24,73	—	25,30
S ²	= 64 —	9,891	—	9,35
C ¹⁶	= 192 —	29,675	—	—
H ³⁶	= 36 —	5,565	—	—
		647	100,000	

Platosisobutylsulfonjodid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2\text{I} \\ \text{SiBu}^2\text{I} \end{smallmatrix}$

β -Sulfat gifver med jodkaliumlösning en rödbrun flockig fällning. Jodiden, på detta sätt framställd, kristalliserar särdeles väl ur kloroform, hvarvid afsätta sig stora, sexsidiga, röda, glänsande taflor. Om β -klorid lindrigt uppvärms med alkoholiskt jodkalium, utfaller jodiden såsom tunna sexsidiga taflor. Behandlas α -klorid på samma sätt erhålles till största delen β -jodid. Samma salt bildas äfven, då man behandlar platojodkalium med isobutylsulfid. Substans, som blifvit framställd efter någon af de tre sist anförda metoderna, har visat sig kristallisera

sämre, antagligen på grund af någon liten förorening. β -Jodiden är ytterst beständig, tål kokning med kali utan sönderdelning. Smältpunkt 187° C.

WEIBULL meddelar om kristallformen:

" β -Isobutylsulfinjodid, rombisk.

$$a : b : c = 1,7366 : 1 : 2,233.$$

Observerade ytor: basplanet c {001} planparet a {100} och pyramiden o {111}. Röda sexsidiga taflor efter c {001}, lätt klyfbara efter samma yta.

Vinklar:	F.	B.
$c : a := (001) : (100)$	$89^{\circ} 50' - 90^{\circ} 8'$	90°
$c : o := (001) : (111)$	$68^{\circ} 54'$	$58^{\circ} 47\frac{1}{2}'$
$o : o := (111) : (\bar{1}11)$	$107^{\circ} 46'^*$	—
$a : o := (100) : (111)$	$62^{\circ} 16'^*$	—

De optiska axlarna ligga i makro-planparet a {100}. Första bissektrisen = c -axeln. Axelvinkeln stor. Dubbelbrytning negativ."

Analys I. 0,202 gr. subst. gaf 0,0532 gr. Pt och 0,1293 gr. BaO^2SO^2 med 0,0177528 gr. S.

Analys II. 0,2055 gr. subst. gaf 0,0541 gr. Pt och 0,1313 gr. AgI med 0,07094139 I.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.	
		I	II
Pt = 195 —	26,313	26,34	26,33
I ² = 254 —	34,28	—	34,52
S ² = 64 —	8,637	8,79	—
C ¹⁶ = 192 —	25,91	—	—
H ³⁶ = 36 —	4,86	—	—
	741	100,000	



Om β -kloriden behandlas med silfversulfat i vattenlösning under upphettning till 60° C., sker omsättning på två à tre timmar allt efter portionens storlek ock kloridens pulverisering. Om upphettningen drifves längre, eger sönderdelning rum. Vätskan antager, efterhand som reaktionen framskrider, en ljusgul färg och utvecklar en ganska angenäm, svag, balsamisk doft. Då det bildade flockiga klorsilfret genom sitt utseende lätt kan skiljas från den pulver-

formiga kloriden, kan man lätt se, när reaktionen är fullständig. En på detta sätt erhållen lösning kan användas till framställning af samtliga i vatten olösliga β -föreningar. Om lösningen får stå en längre tid, blir den mörkare till färgen, troligen beroende derpå, att sulfatet blir basiskt. Om man till en sådan äldre lösning sätter en vattenlösning af ett haloidsalt (t. ex. bromkalium), erhålles en smörjig fällning, som oaktadt omröring ej fullständigt hårdnar, men som genom tvättning med alkohol kan befrias från seg substans. Äfven när friskt beredt sulfat fälles med ett haloidsalt, är den bildade fällningen något klabbig, dock snart nog hårdnande vid omröring (jmf. β -bromid). Om en koncentrerad lösning af fällningsmedlet i en större portion på en gång tillsättes, utfaller stundom sulfinsaltet så kompakt, att en ganska fast klump bildas, som dock vid bearbetning med glasstavven upplöser sig i tunga flockar. Dessa förhållanden synas mig lättast förklaras så, att i lösningen finnes något basiskt sulfat och en motsvarande mängd fri syra. Vid tillsats af klorkalium omsätter sig detta basiska sulfat med haloidsaltet, så att seg basisk klorid uppkommer. Vid omröring skulle denna basiska klorid öfvergå till fast β -klorid genom inverkan af den fria klorvätesyra, som bör finnas i lösningen på grund af den fria svafvelsyrans inverkan på klorkalium. Lösningen af sulfatet reagerar surt. Denna omständighet kan bero på att fri syra finnes i lösningen, men kan också bero på att sulfatet i sig själf reagerar surt.

Jag har framställt β -sulfatet i analyserbar form genom att låta vattenlösningen frivilligt afdunsta till torrhet och befria återstoden från inblandadt silfversulfat genom att utdraga den organiska substansen med alkohol. Vid alkoholens afdunstning erhöles små färglösa klara prismor med snedt afstympade ändar, som lågo inbäddade i en amorf, delvis seg, gråbrun massa. Vid behandling med eter utlöstes den sega substansen. Det efter behandling med eter återstående, deri svårlösliga, men i alkohol och kloroform lösliga sulfatet analyserades.

Analys: 0,2401 gr. substans, torkad i torkskåp vid 70° till konstant vikt aftog 0,0067 gr. Återstoden 0,2334 gr. gaf 0,0741 gr. Pt, 0,003 gr. AgCl med 0,0007416 gr. Cl samt 0,2644 gr. BaO^2SO^2 med 0,03630212 gr. S.

Dessa analytiska data utförda i procent angifva platinahalten uppgående till 31,75 % och svafvelhalten till 15,55 %. Analysen angifver sålunda förhållandet mellan antalet atomer af platina och svafvel vara 1 : 3 och konstaterar, att den analyserade föreningen verkligen var ett sulfat. För att

få de gifna procenttalen att stämma med någon antaglig formel har jag i den följande sammanställningen tillfogat två molekyler vatten:

		ber.	fun.
Pt	= 195 —	31,502	31,75
S ³	= 96 —	15,509	15,55
C ¹⁶	= 192 —	31,018	—
H ³⁶	= 36 —	8,816	—
O ⁴	= 64 —	10,339	—
2H ² O (?)	= 36 —	5,816	—
		619	

Egendomligt är, att sulfat, som varit torrt och löst i alkohol, endast med svårighet löses i vatten. Hvarpå detta förhållande beror är svårt att säga. Sannolikt sammanhänger den olika lösligheten i vatten med en större eller mindre halt af vatten hos saltet. Att den analyserade substansen skulle innehålla vatten, fast den varit löst i alkohol, är väl i och för sig ingen omöjlighet, då till saltets lösning användts vattenhaltig alkohol, och vid afdunstning lösningen måste innehålla proportionsvis allt mera vatten.



Om β -sulfat försattes med barythydrat, så uppstår, om lösningen ej är alltför utspädd, jemte den finkorniga baryumsulfatfällningen en klabbig fällning af platosisobutylsulfinoxid, som i vatten är relativt svårlöslig. En stor del af den bildade oxiden stannar dock i lösning. En sådan lösning reagerar alkaliskt och fälles af klorvätesyra, hvarvid β -klorid utfaller, men förmår ej upp- taga kolsyra. En portion, hvari kolsyra inledts lemnade vid afdunstning en brun halfflytande rest med alkalisk reaktion, som ej innehöll kolsyra utan befans vara oförändrad oxid.

Analys: 0,1862 gr. subst. (torkad vid 70°) gaf 0,0709 gr. Pt och 0,1356 gr. BaO²SO² med 0,1861788 gr. S. (Något litet tappades).

Utfördt i procent:

	enligt analys:	enligt ber.
		oxid. hydrat.
Pt —	38,08 —	38,76 37,43
S —	10,000 —	12,72 12,26

Platosisobutylsulfinnitrat $\text{Pt}_{\text{SiBu}^2\text{ONO}^2}$

Vid behandling af β -klorid med en alkoholisk lösning af silfverniträt skedde omsättning särdeles lätt. Upphettnings bör ej användas, emedan då sönderdelning eger rum. Vid framställningen af saltet erhålles vanligen i mindre mängd en segflytande mörk biprodukt, som svårt löses i vatten, men lätt i eter, hvarför detta lösningsmedel lämpligen kan användas till niträtets rening. Löses lätt i kloroform och alkohol, kristalliserar väl ur en blandning af båda och bildar snedt afstympade prismor, som på grund af någon liten förorening stundom äro mörka, men färglösa, då saltet är fullt rent. I eter är föreningen föga löslig och i vatten olösliq.

Kristallografiskt meddelande:

"Isobutyl- β -nitrat, rombiskt.

$a : b : c = 0,8054 : 1 : 0,9386$.

Fyrsidiga väl utbildade prismor, hvilka ändar afstympas af ett doma.

Observerade ytor: prismat $p \{110\}$, makrodomat $r \{101\}$.

Vinklar:	F.	B.
$p : p = (110) : (\bar{1}10)$	$77^\circ 42'$ *	—
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	$98^\circ 44'$ *	—
$r : p = (101) : (110)$	$53^\circ 52'$	$53^\circ 46'_{\frac{1}{2}}$

De optiska axlarna ligga i $\{001\}$ och första bissektrisen = a -axeln."

Analys: 0,2208 gr. subst. gaf 0,0695 gr. Pt samt 0,1651 gr. BaO^2SO^2 med 0,02266823 gr. S. Spår af Cl.

Dessutom gjordes en qväfvebestämning, som visserligen misslyckades, men dock har värde såsom kvalitativ bestämning. Större delen af den uppmätta gasen bestod af NO, hvarigenom för stort resultat erhöles. Då det ej kan vara något tvifvel om föreningens natur, ansåg jag mig ej behöfva göra om analysen.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.
Pt	= 195 —	31,915	31,48
S ²	= 64 —	10,474	10,27
C ¹⁶	= 192 —	31,424	—
H ³⁶	= 36 —	5,892	—
N ²	= 28 —	4,583	—
O ⁶	= 96 —	15,712	—
	611	100,000	

Platosisobutylsulfinitrit $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{NO}^2 \\ \text{SiBu}^2.\text{NO}^2 \end{smallmatrix}$

framställes genom att fälla en lösning af β -sulfat med kaliumnitrit, då nitritet af sulfinbasen bildar en hvit, flockig fällning. Saltet är ytterst svårlösligt i vatten, föga lösligt i alkohol och eter, men löses lätt i kloroform. Kristalliserar ur en blandning af kloroform och alkohol i vackra, färglösa, rombiska taflor. Föreningen smälter vid 195°C ., men svärtas och visar för öfrigt tecken till sönderdelning redan vid något lägre temperatur.

WEIBULL har meddelat:

" β -isobutylnitrit, monosymmetriskt.

$\beta = 47, 47' 40''$.

$a : b : c = 1,5807 : 1 : ?$ Sneda fyrsidiga taflor utan några tydliga genomgångar.

Observerade ytor: basplanet $c \{001\}$ samt prismat $p \{110\}$.

Vinklar:

F.

$c : p = (001) : (110) \quad 64^\circ 8'$

$p : p = (110) : (110) \quad 99^\circ 0'$

På basplanet, efter hvilken yta kristallerna äro tafvelformiga, utträder ingendera af de optiska axlarna. Utsläckningen är diagonal på denna yta."

Analys I. 0,1576 gr. subst. gaf 0,0531 gr. Pt.

Analys II. 0,2338 gr. subst. gaf vid $+14^\circ$ och 763 mm. 9 cc N vägende 0,0106 gr.

Utfördt i procent:

			ber.	fun.	
				I	II
Pt	=	195 —	33,68	33,69	—
S ²	=	64 —	11,05	—	—
N ²	=	28 —	4,84	—	4,53
O ⁴	=	64 —	11,05	—	—
C ¹⁶	=	192 —	33,16	—	—
H ³⁶	=	36 —	6,22	—	—
			579	100,000	

Platosisobutylsulfinkromat $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{O} \\ \text{SiBu}^2.\text{O} \end{smallmatrix} \text{CrO}^2$

En equivalent mängd neutralt kaliumkromat, löst i vatten sattes till en vattenlösning af β -sulfat, hvarvid en mörkt rödbrun fällning uppstod, bestående

af platinasulfinkromat, som dock ej syntes vara fullt olösligt i vatten. Saltet löses med lätthet i alkohol och kloroform och kristalliserar i väl utbildade prismor, som smälta vid 154° C. Samma förening erhålles, om i stället för neutralt kaliumkromat surt salt användes.

Analys: 0,2043 gr. subst. gaf 0,0905 gr. $2\text{Pt} + \text{Cr}^2\text{O}^3$, hvaraf beräknadt 0,06512 gr. Pt och 0,01737 gr. Cr samt 0,1538 gr. BaO^2SO^2 med 0,02112 gr. S.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.
Pt	— 195 —	32,338	31,87
S ²	— 64 —	10,614	10,34
Cr	— 52 —	8,623	8,50
O ⁴	— 64 —	10,614	—
C ¹⁶	— 192 —	31,841	—
H ³⁶	— 36 —	5,970	—
	603	100,000	

Platosisobutylsulfinsulfiden erhöles genom tillsats af K^2S till β -sulfat såsom en mörkbrun oljaktig fällning, som så småningom hårdnade. Svårlöslig i eter, löttlöslig i kloroform.

Sulfitet erhöles såsom en hvit, flockig fällning med kaliumsulfit. Den med surt kaliumsulfit erhållna fällningen var likaledes hvit men halfflytande.

Af öfriga salter kunna fluoriden, karbonatet, fosfatet och acetatet, såsom i vatten löttlösliga, ej erhållas genom fällning af β -sulfat med de resp. syrornas alkalisalter. Möjligen kunna några af de ofvannämnda salterna framställas genom att behandla den fria sulfinsbasen med de respektive syrorna. Försök har endast gjorts med kolsyra, hvarvid erhöles negativt resultat (jmf. *platosisobutylsulfinoxiden*).

3. Disulfinföreningar.

Alla *platodisobutylsulfinföreningar* äro ganska obeständiga, afgifva sulfid vida lättare än motsvarande normalbutylsulfinföreningar, och hafva derför vid de förra analyser ännu mindre kunnat ifrågakomma än vid de senare. Som förut är nämnt bildas af α -klorid med 2 mol. sulfid en oljig substans, som antagligen består af disulfinklorid. Att här ej en blott lösning föreligger bevisas af α -kloridens öfvergång till β -klorid vid sulfidens afdunstning.

Om α -klorid samtidigt behandlas med 1 mol. silfversulfat och 2 mol. sulfid, bildas ett disulfinsulfat, hvars lösning i köld ej afgifver sulfid i märkbar mängd. Tillsättes klor- el. brom-kalium erhållas oljaktiga fällningar, som dock temligen snart afgifva sulfid. Äfven fällningen med jodkalium förefaller i början något smörjig, men hårdnar mycket hastigt. Om salpetersyrligt kali tillsättes, bildas genast en fast fällning af β -nitrit.

Något *platodiisobutylsulfinkloroplatin* synes ej existera. Till lösningen af disulfinsulfatet sattes platoklorkalium, och erhöles en fällning, som vid närmare undersökning visade sig bestå af två isomera former, af hvilka den ena bestod af β -klorid, den andra troligtvis af α -klorid.

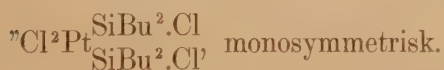
B. Med 4-värdig platina.



Motsvarande platosulfidförening (β -klorid), löst i kloroform, behandlades med klor, så länge gasen upptogs. Lösningen afdunstades, då saltet återstod såsom ett i en seg massa inbäddadt kristallpulver. Med alkohol utlöstes den sega massan, hvarvid den deri ganska svårslösliga klorokloriden till största delen stannade olöst. Saltet löses svårt i eter, men är lösligt i kloroform. Kristalliserar väl och afsätter sig ur en blandning af kloroform och alkohol i klart gula, sexsidiga, tjocka taflor, som smälta vid 162°C .

Genom klorering af α -kloriden erhöles samma förening. α -Kloriden klore-rades dels i torr form dels i kloroformlösning. Egendomligt nog upptaga platosulfidföreningarna med lätthet såväl klor som brom, äfven då de, pulveriserade, utsättas för dessa gaser.

Om kristallformen meddelar WEIBULL:



$$\beta = 75^\circ, 49\frac{1}{2}'. \quad a : b : c = 1,6406 : 1 : 1,0871.$$

Observerade ytor: prismat p {110}, ortodomat r {101} och ortodomat r' {101}.

Prismatiska kristaller efter b -axeln eller taflor efter r' {101}; genomgångar efter r {101}.

Vinklar:	F.	B.
$p : p = (110) : (\bar{1}10)$	$115^{\circ} 50'^*$	—
$r : r' = (101) : (\bar{1}01)$	$67^{\circ} 7'^*$	—
$r : p = (101) : (110)$	$68^{\circ} 55'$	$68^{\circ} 48\frac{1}{2}'$
$r' : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$77^{\circ} 59'^*$	—

De optiska axlarna ligga i symmetriplanet, genom r' synes den ena axeln."

Analys I. 0,160 gr. subst. gaf 0,049 gr. Pt.

Analys II. 0,1965 gr. subst. gaf 0,0607 gr. Pt, 0,1852 gr. AgCl med 0,04579996 gr. Cl och 0,1495 gr. BaO^2SO^2 med 0,02052635 gr. S.

Utfördt i procent:

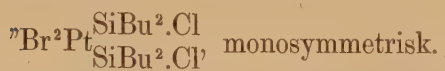
	ber.	fun.	
		I	II
Pt = 195 —	31,002	30,625	30,90
Cl ⁴ = 142 —	22,575	—	23,25
S ² = 64 —	10,175	—	10,04
C ¹⁶ = 192 —	30,525	—	—
H ³⁶ = 36 —	5,723	—	—
	629	100,000	

Äfven på den sega substansen gjordes ett par analyser, som gáfvo vid handen, att denna utgjordes af sönderdelningsprodukter med vexlande sammansättning.



framställdes genom bromering af β -klorid i kloroformlösning. En seg biprodukt bildas äfven här. Bromokloriden förhåller sig till lösningsmedel ungefär såsom föregående. Kristalliserar väl i rödgula prismor. Smältpunkt 170°C .

Kristallografiskt meddelande:



$$\beta = 78^{\circ} 4'. a : b : c = 1,6304 : 1 : 1,0554.$$

Ytorna såsom vid föregående; på en kristall fann jag dessutom $a \{100\}$. Färgen mörkare än vid klorobromiden.

	F.	B.
$p : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 115^{\circ} 50'$	—	—
$r : r' = (101) : (\bar{1}01) = 65^{\circ} 20'$	—	—
$a : r = (100) : (101) = 48^{\circ} 45'$	48° 53'	
$p : r = (110) : (101) = 70^{\circ} 25'$	69° 45'	
$p : r' = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}01) = 77^{\circ} 25'$	—	—

De anförda talen äro mediet från tvänne kristaller, hvilkas värden emellertid ganska betydligt differera. På $r \{101\}$ syntes en optisk axel, som låg mera snedt än vid klorobromiden."

Analys: 0,189 gr. subst. gaf 0,1174 BaO²SO² med 0,01611902 gr. S.

På grund af förlust (något litet spildes) kunde haloidernas absoluta mängd ej bestämmas. Dock bestämdes klorems och bromens relativa mängder genom att öfverföra en vägd blandning af klor- och bromsilfver till enbart klorsilfver. 0,1595 gr. AgCl+AgBr gaf vid klorering 0,138 gr. AgCl. Beräknadt 0,138088720 gr. Således innehöll blandningen af klor- och bromsilfver haloiderna i sinsemellan equivalenta mängder.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.
Pt = 195 —	27,159	—
S ² = 64 —	8,913	8,53
Cl ² = 71 —	9,889	32,173
Br ² = 160 —	22,284	
C ¹⁶ = 192 —	26,741	—
H ³⁶ = 36 —	5,014	—
718	100,000	

Tetraiodoplatinisobutylsulfinklorid $I_2Pt \begin{smallmatrix} SBu^2.Cl \\ SBu^2.Cl \end{smallmatrix} + I^2$

Om till en kloroformlösning af β -klorid sättes jod i beräknad mängd, och blandningen får kristallisera, afsätter sig föreningen i form af stora, mörka, snedt afstympade prismatiska kristaller. Tendensen till detta salts bildning är så stor, att det bildas, äfven då blott hälften af den behöfliga jodmängden tillsättes. Jod afgifves redan vid vanlig temperatur, och vid upphettning på vattenbad med alkohol erhålles β -klorid tillbaka.

Analys: 0,180 gr. subst. aftog efter att tvenne dagar hafva stått i luften 0,0047 gr. Den analyserade substansen utgjorde sålunda 0,1753 gr., som gaf

0,0316 gr. Pt, 0,0743 gr. BaO^2SO^2 med 0,01020139 gr. S samt 0,1925 gr. $\text{AgI} + \text{AgCl}$, motsvarande 0,0465 gr. AgCl med 0,01149945 gr. Cl (då på hvarje atom platina beräknas 2 at. Cl) och 0,1460 gr. AgI med 0,07888380 gr. I. Om den genom afdunstning lidna förlusten beräknas såsom jod, blir hela jod-halten 0,0835838.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.	
Pt =	195 —	18,293	18,00 ¹	el. 17,56 ²
S ² =	64 —	6,004	5,88	5,67
Cl ² =	71 —	6,660	6,55	6,39
C ¹⁶ =	192 —	18,011	—	—
H ³⁶ =	36 —	3,377	—	—
I ⁴ =	508 —	47,655	45,000	46,435
	1066	100,000		



Om till en kloroformlösning af β -klorid sättes jod i öfverskott, och lösningen får afdunsta, afsätter sig först tetrajodokloriden, men efter lösningens afdunstning finnes denna blandad med ett gulrödt kristallpulver, som stannar olöst vid massans behandling med eter. Genom omkristallisering ur en blandning af alkohol och kloroform kan saltet erhållas kristalliseradt i stora, långsträckta, sexsidiga taflor. Om möjligen saltet skulle finnas förorenadt af α -klorid, hvilket man lätt kan se⁴ äfven när små mängder äro närvarande, så bör man ånyo behandla med jod och tvätta den erhållna produkten med eter. Denna jodoklorid är ganska beständig, reduceras ej af alkohol vid vanlig temperatur och tål lindrig upphettning utan sönderdelning.

¹ Beräknadt på 0,1753 gr.

² „ „ 0,180 gr.

³ Såsom motsvarighet till denna förening (i afs. på förhållandet mellan haloid och platina) kan anföras den af CLEVE beskrifna *diplatinamminhexajodiden* (Kongl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar B. 10: "On Ammonical Platinum Bases", p. 34).

⁴ Såsom nämnt innehåller β -kloriden, kristalliserad ur kloroform en eller två mol. af lösningsmedlet, som bortgå redan vid vanlig temperatur. β -klorid-kristaller erhålla förden-skull efter upptagandet i luften snart nog ett vittradt utseende.

Föreningen smälter vid 144° C.

"Jododiplatinisobutylsulfinkloriden" bildar bladiga kristaller, tillhörande rombiska systemet, allt för tunna för att kunna mätas. Utsläckningen rät. De båda optiska axlarna framträda å den breda ytan och deras plan ligger i kristallernas längdriktning, vinkelrätt mot ytan. Axelvinkeln i glas är omkring 82° , och första bissektrisen sammanfaller med normalen. Dispersionen tydlig. $\rho < \nu$. Dubbelbrytningen negativ".¹

Analys I. 0,1468 gr. substans gaf 0,0415 gr. Pt.

Analys II. 0,2185 gr. subst., som legat i två år, gaf 0,0645 gr. Pt samt 0,154 gr. BaO^2SO^2 med 0,0211442 gr. S.

Analys III. 0,1737 gr. subst. (upphetad i torr form till omkring 70°) gaf 0,053 gr. Pt samt 0,1295 gr. $2\text{AgCl} + \text{AgI}$, motsvarande 0,04911935 gr. $\text{Cl}^2 + \text{I}$.

Utfördt i procent:

			ber.	fun.		
				I	II	III
Pt	=	195	— 28,467	28,27	29,52	30,51
Cl^2	=	71	— 10,365	—	—	} 28,28
I	=	127	— 18,540	—	—	
S^2	=	64	— 9,343	—	9,677	—
C^{16}	=	192	— 28,029	—	—	—
H^{36}	=	36	— 5,256	—	—	—
			685	100,000		

För den formel, som jag förslagsvis uppställt, har jag intet annat bevis än det, som erhålles ur den kvantitativa sammansättningen.

Utom de ofvan beskrifna jodokloriderna kunna helt säkert flera framställas och finnas antagligen i den orena produkt, hvarur de ofvan beskrifna föreningarna isolerats. Dessa sednare bilda så pass stora och väl utbildade kristaller, att det här ej kan vara fråga om annat än fullt individualiserade föreningar.



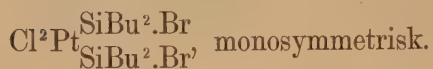
Torr, pulveriserad β -bromid behandlades under flera timmar med torr klor. Inverkan skedde lätt. Den erhållna föreningen löses svårt i eter och alkohol, lätt i kloroform och kristalliserar ur detta senare lösningsmedel i vackra, sexsidiga, tjocka taflor, till utseendet temligen lika med bromokloriden. Saltet kan

¹ Meddeladt af Docenten C. RUDELIUS.

äfven framställas genom att klorera bromiden i lösning, men får man då noga afpassa klorinledningen, så att öfverskott undvikas. Slutresultatet vid fortsatt inledning blir tetraklorid. Klorobromiden smälter vid 164° C.

Om torr α -bromid kloreras, erhålles samma förening.

WEIBULL meddelar om kristallformen:



$$\beta = 76^{\circ} 51\frac{1}{2}'. \quad a : b : c = 1,6546 : 1 : 1,0694.$$

Ytornas utbildning som hos bromokloriden.

	F.	B.
$p : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$116^{\circ} 21'^*$	—
$r : r' = (101) : (\bar{1}01)$	$65^{\circ} 10'^*$	—
$r : p = (101) : (110)$	$69^{\circ} 23'^*$	—
$r' : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$77^{\circ} 55'$	$77^{\circ} 58'$

På r {101} synes en optisk axel, som bildar 15° — 20° mot normalen."

Analys: 0,213 gr. subst. gaf 0,0575 gr. Pt, 0,2021 gr. AgCl+AgBr med 0,070413661 gr. Br+Cl, el. 0,021642889 gr. Cl och 0,048770772 gr. Br (allt under antagande att klor och brom funnos i sinsemellan equivalenta mängder). För att kontrollera de erhållna resultaten öfverfördes 0,1978 gr. AgBr+AgCl till AgCl, hvarvid erhöles 0,1718 gr. AgCl, ber. 0,1712 gr.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.
Pt = 195 —	27,159	27,00
S ² = 64 —	8,913	—
Cl ² = 71 —	9,889	10,16
Br ² = 160 —	22,284	22,90
C ¹⁶ = 192 —	26,741	—
H ³⁶ = 36 —	5,014	—
718	100,000	



En kloroformlösning af β -bromid försattes med brom, till lösningen luktade deraf. Det erhållna saltet förhåller sig till lösningsmedel alldeles som motsvarande klorid. Kristalliserar i glänsande rubinröda prismor eller sexsidiga taflor, som smälta vid 184° C.

Kristallografiskt meddelande:

"Br²Pt^{SiBu².Br}_{SiBu².Br}" monosymmetrisk.

$\beta = 76^\circ 43'$. $a : b : c = 1,6660 : 1 : 1,0681$.

Röda prismor med samma ytor som tetrakloriden. Genomgångar efter r' otydliga.

Vinklar:	F.	B.
$p : p = (110) : (\bar{1}10)$	$116^\circ 34'^*$	—
$r : r' = (101) : (110)$	$64^\circ 45'^*$	—
$r : p = (101) : (110)$	$69^\circ 33'$	$69^\circ 29'$
$r' : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$78^\circ 11'^*$	—

De optiska axlarna ligga i symmetriplanet $\{010\}$, den å r $\{101\}$ synliga axeln bildar omkr. 45° mot normalen till samma yta. Dubbelbrytningen är här negativ."

Analys. 0,1864 gr. subst. gaf 0,0446 gr. Pt.

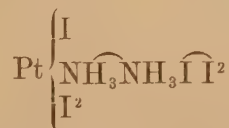
Utfördt i procent:

	ber.	fun.
Pt = 195 —	24,164	23,93
S ² = 64 —	7,930	—
Br ⁴ = 320 —	39,652	—
C ¹⁶ = 192 —	23,792	—
H ³⁶ = 32 —	4,462	—
807	100,000	

Tetrajodoplatinisobutylsulfinjodid $I^2Pt\frac{SiBu^2.I}{SiBu^2.I} + I^2$.

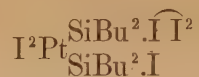
Till β -jodiden, löst i kloroform, sattes en afvägd mängd jod. Ur lösningen afsatte sig hexajodiden i stora mörka prismor, till utseendet lika motsvarande jodoklorid, med hvilken den sannolikt öfverensstämmer till inre bygnad och kristallform. Upptagna ur lösningsmedlet, blefvo kristallerna snart nog matta genom förlust af jod, hvarför de ej hafva kunnat kristallografist bestämmas.

CLEVE har framställt en superjodid¹ af platosemidiaminen, som i afseende på jodhalt är ett fullständigt motstycke till sulfinsuperjodiden. Han skriver formeln för aminsaltet:

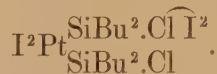


¹ CLEVE: "On Ammonical Platinum Bases", pag. 44.

I analogi med CLEVES uppfattning skulle sulfinsuperjodidens formel skrivas:



och i sådant fall borde jodokloridens formel skrivas:



Att joden vid denna senare skulle vara bunden vid klor är föga sannolikt, ännu mindre att platina skulle uppträda sexvärdigt. Om man vill antaga den öfverflödiga jodmängden vara kemiskt bunden, så finnes ännu ett sätt för att förklara saltets konstitution. De båda öfverflödiga jodatomerna kunde möjligen vara bundna vid platina-bunden jod.

Enklarest synes mig vara att uppfatta dessa föreningar såsom uppkomna genom molekulär-lagring af en molekul jod (2 at.) till en jodoplatinsulfinförening. För en sådan uppfattning talar den lätthet, hvarmed dessa kroppar afgifva jod. Att dylika föreningar med ett slags kristalljod skulle existera vore i och för sig sjelf ej märkvärdigare, än att föreningar finnas, som innehålla kristallvatten för att ej tala om sådana, som innehålla kristallalkohol, kristallkloroform, kristallkolsvaffa o. s. v.

Analys: 0,2205 gr. substans gaf 0,0344 gr. Pt samt 0,2565 gr. AgI med 0,13857695 gr. I.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.
Pt	= 195 —	15,613	15,60
C ¹⁶	= 192 —	15,372	—
H ³⁶	= 36 —	2,882	—
S ²	= 64 —	5,124	—
I ⁶	= 762 —	61,009	62,85
	1249	100,000	

Den ofvan beskrifna tetrajodosulfinjodiden afger småningom större delen af sin jodhalt redan vid vanlig temperatur. Huruvida någon jododiplatinjodid (jmf. jododiplatinkloriden, se p. 36) existerar eller icke, har jag ej kunnat afgöra. En portion, som stått i luften en längre tid och varit behandlad med

alkohol ett par gånger, innehöll hufvudsakligen β -jodid.⁴ Denna var dock uppblandad med en högre jodförening, men af hvad sammansättning har jag ej kunnat utröna. Vid upphettning till 110° C. öfverfördes hela massan till β -jodid.

Vid behandling af β -sulfat med klor synes hufvudsakligen kloroplatinsulfinklorid uppkomma.

Kloro- β -klorid behandlades med en vattenlösning af silversulfat (1 mol. sulfat på 1 mol. Pt-salt) under flera timmars tid vid lindrig uppvärmning, hvarvid visade sig en långsamt skeende omsättning. Lösningen färgades gul och för att undersöka dess beskaffenhet tillsattes klorkalium. Fällning uppstod, som med undantag af inblandadt klorsilfver löstes i kloroform och derur kristalliserade på samma sätt som β -klorid, hvarmed den erhållna substansen vid analys visade sig identisk.

Analys: 0,181 gr. subst. gaf 0,0628 gr. Pt, 0,1494 gr. BaO^2SO^2 med 0,02051262 gr. S och 0,081 gr. AgCl med 0,0200313 gr. Cl.

Utfördt i procent:

	fun.		ber.
Pt	= 34,548	—	34,945
S ²	= 11,33	—	11,47
Cl ²	= 11,07	—	12,72

Det vid samma process erhållna klorsilfret behandlades med alkohol, då det visade sig, att detsamma var uppblandadt med en i alkohol ytterst lättlöslig substans. Vid alkoholens afdunstning återstod en mörk sirup, som till utseendet liknade platosulfinoxiden. Efter torkning öfver svafvelsyra under en längre tid (flera dagar) till konstant vikt verkställdes

Analys: 0,2693 gr. substans gaf 0,0913 gr. Pt, 0,2435 gr. BaO^2SO^2 med 0,03343255 gr. S och 0,0335 gr. AgCl med 0,00828455 gr. Cl.

Genom division med de respektive ämnenas atomvigrer erhållas atomförhållandena:

$$\text{Pt} : \text{S} : \text{Cl} = 46,92 : 104,47 : 23,34$$

eller ungefärligen som 4 : 9 : 2.

Utaf dessa 9 svafvelatomer böra, såvida ej någon större rubbning i sammansättningen egt rum, 8 atomer förekomma i sulfid den 9:nde i svafvelsyra. Under förutsättning af att ingen reduktion egt rum, bör felande syra ersättas af OH. Härtill fordras 12 st. OH.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.
4 Pt	= 780	— 33,635	33,95
9 S	= 288	— 12,415	12,405
O ⁴	= 64	— 2,76	—
2 Cl	= 71	— 3,06	3,07
4 C ¹⁶	= 768	— 33,12	—
4 H ³⁶	= 144	— 6,21	—
12 HO	= 204	— 8,80	—
	2319	100,000	

Att den analyserade substansen skulle utgöra en själfständig förening är föga troligt. Sannolikare är att här en blandning förelåg.

Det med alkohol tvättade klorsilfret behandlades med kloroform, hvarvid det visade sig, att detsamma fortfarande innehöll organiska ämnen. Den med kloroform utdragna substansen fick kristallisera. Sexsidiga taflor identiska med *kloroplatinisobutylsulfinklorid*.

Analys: 0,1607 gr. subst. gaf 0,0502 gr. Pt, 0,1234 gr. BaO²SO² med 0,01694282 S samt 0,136 gr. AgCl med 0,0336328 gr. Cl.

Utfördt i procent:

	fun.	ber.
Pt	= 31,24	31,002
Cl ⁴	= 20,93	22,575
S ²	= 11,22	10,175

Den genom alkohol utdragna substansen innehöll 2 at. Cl på 4 at. Pt. Klormängden var således så ringa, att den med all sannolikhet härledde sig från inblandad klorosulfinklorid, som långt ifrån är olöslig i alkohol.

Den påvisade svafvelsyran skulle möjligen kunna härleda sig från inblandadt β -sulfat, då detta förefanns i vattenlösningen, men den omsorg, som användes vid uttvättningen med vatten å ena sidan och β -sulfatets löslighet å den andra, gör detta mindre sannolikt.

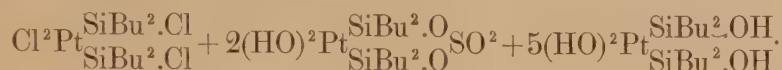
Det i substansen innehållna sulfatet utgjordes måhända af



Hufvudmassan utgjordes antagligen af



Den i alkohol lösliga substansen innehöll enligt analysen de antagna beståndsdelarne i följande inbördes förhållande:



Utaf de erhållna produkterna vill det synas, som om i första stadiet bildades *hydroxylplatinisobutylsulfinsulfat*, hvilket sedan sönderföller så, att antingen tvenne hydroxylkomplexer bortföller under bildning af β -sulfat eller så, att svafvelsyran ersattes af hydroxyl.

Ofvanstående försök att utforska silfversulfatets inverkan på kloro- β -klorid har upprepats flera gånger dels med 1 dels med 2 mol. sulfat på 1 mol. platinasalt, men har enda väsentliga olikheten i resultaten bestått uti den mängd oangripen kloro- β -klorid, som förefunnits vid försökens slut.

Vid behandling af kloro- β -klorid med alkoholiskt silfverniträt, beräknadt för borttagande af all klore, erhöles en delvis segflytande, delvis kristallinisk produkt, ur hvilken ingen kemiskt ren förening kunde isoleras. Jag analyserade dock substansen för att på ett ungefär utröna, huru reaktionen gått.

Analys I. 0,202 gr. subst. gaf 0,0657 gr. Pt, 0,146 gr. BaO^2SO^2 med 0,0200458 gr. S samt 0,0171 gr. AgCl med 0,00013 gr. Cl.

Analys II. 0,2265 gr. subst. gaf vid 15° C. och 757 mm. tryck 7,7 cc N vägande 0,008975 gr.

På en at. Pt finnes sålunda 1,86 at. S, 0,354 at. Cl samt 1,70 at. N.

Hufvudmassan utgjordes sålunda af β -nitrat.

Utfördt i procent:

	fun.	ber.
Pt =	32,525	31,915
S ² =	9,924	10,474
N ² =	3,97	4,583
Cl =	2,093	

III. Platinabenzylsulfinföreningar.

De enkla och normala förhållanden, som råda vid metanseriens platina-sulfinföreningar, måste helt naturligt väcka spörsmål, huruvida liknande föreningar äro möjliga af benzolseriens alkylsulfider. De försök, som blifvit gjorda, för att utröna benzylsulfidens inverkan på platinasalter visa, att äfven här kunna framställas beständiga, kristalliserande och i öfrigt väl individualiserade föreningar.

Vid platinabenzylsulfinföreningarne har jag icke lyckats påvisa några isomerier¹. De föreningar, som framstälts, äro antagligen homologa, men om de höra till α - eller β -serien torde vara svårt att afgöra.

A. Med tvåvärdig platina.

Platobenzylsulfinchlorid $\text{Pt}(\text{Bz}^2\text{S})^2\text{Cl}^2$.*

Kaliumplatinaklorur, löst i vatten, behandlades med benzylsulfid i sådan mängd, att på 1 mol. platinasalt användes 2 mol. sulfid. Inverkan egde visserligen rum, men oaktadt blandningen skakades länge under samtidig uppvärmning, blef reaktionen icke ens tillnärmelsevis fullständig. Metoden varierades då så, att sulfiden, löst i alkohol, i små portioner tillsattes lösningen af platoklorkalium (jmf. isobutylsulfinföreningar).

På detta sätt erhöles sulfinföreningen såsom ett fint gult pulver, som tor-kades, tvättades med eter, löstes i kloroform + alkohol och lemnades att kristallisera. Sexsidiga tjocka tafler, som hålla 1 mol. kloroform och upptagna i luften blifva ogenomskinliga. Ur alkohol erhållas kristaller, som ej vittra. Smältpunkt 159°C .

Analys I. 0,202 gr. subst. gaf 0,0566 gr. Pt, 0,140 gr. BaO^2SO^2 med 0,019222 gr. S.

Analys II. 0,1925 gr. subst. gaf 0,0537 gr. Pt, 0,0788 gr. AgCl med 0,01948724 gr. Cl samt 0,1205 gr. BaO^2SO med 0,01654465 gr. S.

Analys III. 0,2715 gr. subst. gaf 0,1035 gr. vatten med 0,0115 gr. H samt 0,4708 gr. CO^2 med 0,1282 gr. C.

¹ Några isomerier har ej heller kunnat påvisas vid isopropylföreningarne (l. c).

* Bz = benzyl.

Utfördt i procent:

			ber.	fun.		
				I	II	III
Pt	=	195 —	28,098	28,02	27,896	—
S ²	=	64 —	9,222	9,515	8,595	—
Cl ²	=	71 —	10,230	—	10,123	—
C ²⁸	=	336 —	48,415	—	—	47,29
H ²⁸	=	28 —	4,035	—	—	4,24
			694	100,000		

Då denna förening vid behandling med mera sulfid (i alkoholisk lösning) ej visar sig undergå någon förändring, ligger nära till hands att antaga, att denna klorid hör till den så kallade β -serien. Å andra sidan talar lättheten, hvarmed basiskt nitrat bildas, för att en α -förening skulle kunna föreligga (jmf. nitratet).

WEIBULL har meddelat:

”*Platobenzylsulfinklorid*, monosymmetrisk.

Gröngula taflor, som innehålla en molekul kristallkloroform. Vigtsförlust vid $50^\circ = 14,95\%$, beräknadt efter en mol. kristallkloroform $14,83\%$.

$\beta = 85^\circ 7'$. $a : b : c = 0,7085 : 1 : 1,9069$.

Observerade ytor: basplanet c $\{001\}$, ortopinakoiden a $\{100\}$, symmetriplanet b $\{010\}$, pyramiden o $\{\bar{1}11\}$ samt ett klinodoma q $\{012\}$. Kristallerna äro ytterst tunna taflor efter c $\{001\}$, som sällan äro jemna utan liksom hvälfda längs a -axeln.

Vinklar:	F.	B.
$c : a = (001) : (100)$	$85^\circ 19'$	$85^\circ 7'$
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$76^\circ 47'^*$	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$68^\circ 30'^*$	—
$o : a = (111) : (100)$	$39^\circ 28'^*$	—
$c : q = (001) : (012)$	$42^\circ 40'$	$43^\circ 30\frac{1}{2}'$

De optiska axlarne ligga i ett plan, som är vinkelrätt mot b $\{010\}$; på c $\{001\}$ framträda de ej.”

Platobenzylsulfimbromid $\text{Pt}(\text{Bz}^2\text{S})^2.\text{Br}^2$.

Om platobromkalium behandlas med en alkohollösning af benzylsulfid bildas ofvanstående förening. Reaktionen går här vida lättare än vid fram-

ställning af kloriden. Benzylsulfonbromiden visar samma förhållande till de vanliga lösningsmedlen som denna. Kristalliserar väl. Ur en blandning af alkohol och kloroform erhållas två slags kristaller af olika form, båda vittrande. Den ena formen innehåller en mol. alkohol, den andra en mol. kloroform. Smältpunkt: 139° C.

WEIBULL meddelar:

"*Platobenzylsulfonbromid* + CHCl_3 .

Vid afdunstning af en kloroformlösning afsätta sig gröngula taflor, isomorfa med kloriden, och innehållande en molekul kristallkloroform. (Förlusten vid upphettning till 50° var $12,34\%$, beräknadt $12,40\%$). Var lösningen dessutom alkoholhaltig, erhöj jag äfven orangegula asymmetriska prismor (se nedan).

Kristallsystem: monosymmetriskt.

$\beta = 87^{\circ} 50\frac{1}{2}'$. $a : b : c = 0,7382 : 1 : 1,9242$.

Uppträdande ytor: de samma som hos kloriden, hvilken denna förening mycket liknar. Kristallerna äro emellertid bättre utbildade och ytorna mera jemna.

Vinkeltabell:	Fun.	Ber.
$c : a = (001) : (100)$	$87^{\circ} 27'$	$87^{\circ} 50\frac{1}{2}'$
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$74^{\circ} 26'$	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}11)$	$69^{\circ} 48'^*$	—
$o : a = (\bar{1}11) : (100)$	$40^{\circ} 9'^*$	—
$c : q = (001) : (012)$	$43^{\circ} 53'$ (appr.)	$43^{\circ} 52'$
$o : q = (\bar{1}11) : (012)$	$54^{\circ} 23'$	$53^{\circ} 56'$

Till polariseradt ljus förhålla de sig såsom kloriden.

2) *Platobenzylsulfonbromid* + $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$.

De *asymmetriska* kristaller, som afsätta sig ur alkoholhaltig kloroform, innehålla kristallalkohol, som långsamt bortgår. (Förlust $6,71\%$ beräknadt $5,60\%$).

$\alpha = 79^{\circ} 20'$ $A = 79^{\circ} 54'$

$\beta = 69^{\circ} 48'$ $B = 70^{\circ} 5\frac{1}{2}'$

$\gamma = 93^{\circ} 28'$ $C = 87^{\circ} 47'$

$a : b : c = 0,7381 : 1 : 0,5149$.

Väl utbildade 8-sidiga prismor, snedt afskurna af basplanet.

Uppträdande ytor:

pinakoiderna, b $\{010\}$, a $\{100\}$, c $\{001\}$

prismorna, p $\{110\}$, m $\{1\bar{1}0\}$ samt å en kristall

pyramiderna, o $\{\bar{1}11\}$, o' $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ och

makrodomat, r $\{\bar{1}01\}$.

Alla ytorna lemna förträffliga reflexer; inga genomgångar äro observerade.

Vinkeltabell:	F.	B.
$b : p = (010) : (110)$	$54^\circ 40'^*$	—
$b : m = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0)$	$54^\circ 58'^*$	—
$p : a = (110) : (100)$	$35^\circ 9'$	$35^\circ 6\frac{1}{2}'$
$c : b = (001) : (010)$	$79^\circ 54'^*$	—
$c : a = (001) : (100)$	$70^\circ 6'$	$70^\circ 5\frac{1}{2}'$
$c : m = (001) : (1\bar{1}0)$	$79^\circ 46'^*$	—
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	$40^\circ 9'^*$	—
$c : p = (001) : (110)$	$67^\circ 36'$	$67^\circ 45\frac{1}{2}'$
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$44^\circ 21'$	$44^\circ 7'$
$b : r = (010) : (\bar{1}01)$	$79^\circ 57'$	$80^\circ 5'$
$r : o = (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	$23^\circ 59'$	$23^\circ 43''$

Analys: 0,1729 gr. subst. gaf 0,0433 gr. Pt, 0,0736 AgBr (vid filtreringen gick filtratet grumligt igenom) med 0,0313168 gr. Br samt 0,1015 gr. BaO²SO² med 0,01393595 gr. S.

Utfördt i procent:

	ber.	fun.
Pt = 195 —	24,904	25,04
S ² = 64 —	8,174	8,06
Br ² = 160 —	20,434	18,11
C ²⁸ = 336 —	42,912	—
H ²⁸ = 28 —	3,576	—
	783	100,000

Platobenzylsulfinjodid Pt(Bz²S)².I².

Platoklorkalium, löst i vatten ger vid behandling med alkoholisk benzylsulfid ofvanstående förening. Inverkan sker temligen lätt. Saltet löses svårt i alkohol och eter, med lätthet i kloroform. Bildar stora, snedt firsidiga

prismor, som smälta vid 129° C. På grund af ytornas ojämnhet har kristallografisk undersökning varit omöjlig.

Analys: 0,2115 gr. subst. gaf 0,460 gr. Pt, 0,1115 gr. AgI med 0,06024345 gr. I samt 0,117 gr. BaO^2SO^2 med 0,0160641 gr. S.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.
Pt	= 195 —	22,235	21,75
S ²	= 64 —	7,298	7,595
I ²	= 254 —	28,962	28,48
C ²⁸	= 336 —	38,312	—
H ²⁸	= 28 —	3,194	—
	877	100,000	



Kloriden ger med alkoholiskt silfverniträt en lösning, som med all sannolikhet innehåller ett neutralt nitrat. Om en sådan lösning uppvärms, eger en sönderdelning rum, i det en gulbrun fällning uppstår, under det att lösningen på samma gång blir starkt sur. Denna fällning utgöres af basiskt nitrat. Samma förening återstår, om alkohollösningen får afdunsta till torrhet. Detta basiska nitrat är mycket svårlösligt i alkohol och eter. Föreningen löses med stor lätthet i kloroform och återstår efter dennas afdunstning såsom en mörk sirup, hvilken långsamt hårdnar.

Analys I. 0,2200 gr. subst. gaf 0,0609 gr. Pt, 0,1340 gr. BaO^2SO^2 (förbr. gick något fort) med 0,0183982 gr. S. samt 0,0055 gr. AgCl med 0,0013015 gr. Cl.

Analys II. 0,2172 gr. subst. gaf vid 16° 752 mm. 4,4 cc N, vägande 0,005094 gr.

Utfördt i procent:

		Ber.	Fun.	
			I	II
Pt	= 195 —	27,778	27,686	—
S ²	= 64 —	9,117	8,363	—
C ²⁸	= 336 —	47,863	—	—
H ²⁸	= 28 —	3,989	—	—

HO =	17 —	2,422	—	—
N =	14 —	1,994	—	2,346
O ³ =	48 —	6,837	—	
	702	100,000		

Platobenzylsulfinnitrit $\text{Pt}(\text{Pz}^2\text{S})^2(\text{NO}^2)^2$

erhölls vid sammanskakning af en kaliumplatinanitritlösning med alkoholisk sulfid. Reaktionen gick temligen trögt, var icke tillnärmelsevis fullständig efter tvenne dagars förlopp. Saltet förhåller sig till lösningsmedel ungefär som motsvarande haloidföreningar. Kristalliserar ur kloroform med 2 mol. kloroform. Prismatiska kristaller med en tydlig genomgång efter en yta i prismazonen. Å denna yta framträder en optisk axel. Då kristallerna, upptagna i luften, hastigt vittra, hafva de ej kunnat mätas. Smälta vid 126° C.

Bestämning af kristallkloroform: 0,194 gr. subst., kristalliserad vid +15° C., afgaf vid upphettning till omkring 70° C. 0,045 gr., hvilket i procent utgör 23,20, ber. 25,05 %.

Analys I. 0,1491 gr. subst. gaf vid afrykning med svafvelsyra och glödgning 0,0396 gr. Pt.

Analys II. 0,2054 gr. subst. gaf vid 10° C. och 763 mm. 7 cc N, vägande 0,0084 gr.

Utfördt i procent:

		ber.	fun.	
			I	II
Pt =	195 —	27,273	26,56	—
C ²⁸ =	336 —	46,993	—	—
H ²⁸ =	28 —	3,916	—	—
S ² =	64 —	8,951	—	—
N ² =	28 —	3,916	—	4,09
O ⁴ =	64 —	11,053	—	—
	715 —	100,000		

Platobenzylsulfinsulfat har det ej lyckats mig att framställa, vare sig genom att behandla kloriden med svafvelsyra eller svafvelsyrad silfveroxid. I förra fallet skedde ingen inverkan utan under förhållanden, då total sönderdelning eger rum (sås. vid upphettning). Vid behandling af kloriden med silfversulfatlösning skedde visserligen inverkan, men så ofullständigt, att icke en gång en

tillnärmelsevis ren produkt erhöles. Något organiskt gick ej i lösningen. Antagligen bildades ett olösligt basiskt sulfat.

I afsigt att efterse om man genom att samtidigt använda tryck och värme kunde erhålla någon med den förut beskrifna benzylsulfinkloriden isomer form eller någon förening af platina, benzylsulfid och klor, med platina och sulfid i något annat förhållande än 1 : 2, upphettade jag platobenzylsulfinkloriden med 2 mol. sulfid i tillsmält rör till en temperatur af omkring 160°. Försöket gjordes i alkoholisk lösning, och utföll efter rörets afsväning oförändrad klorid, som affiltrerades. Ur lösningen afsatte sig en kristallinisk substans, som antagligen bestod af någon högre platosulfinförening, förorenad af benzylsulfid.

Analys I. 0,1976 gr. subst. gaf 0,0166 gr. Pt samt 0,1925 gr. BaO^2SO^2 med 0,02643 gr. S.

Analys II. 0,1702 gr. subst. gaf 0,0243 gr. Cl med 0,00600939 gr. Cl.

Dessa analyser stämma ganska bra med $\text{Pt}(\text{Bz}^2\text{S})^{10}\text{Cl}^2$.

Utfördt i procent:

	ber.		fun.
Pt =	8,105	—	8,40
S =	13,30	—	13,38
Cl =	3,37	—	3,53

Att den analyserade substansen icke var en konstant kemisk förening är temligen säkert, då jag gjort andra analyser, som hänvisa på en något mindre svafvelhalt (inmot 8 S på 1 Pt). Men att hufvudmassan utgöres af en klorid med ganska hög svafvelhalt bevisas deraf, att substansen, som ganska lätt löses i alkohol, vid upphettning af en alkoholisk lösning sönderfaller, i det en svår-löslig olja utfaller, under det att hufvudsakligen sulfid stannar i lösning. Denna olja visade sig ej vara en kemiskt ren förening, och angaf analysen förhållandet mellan platina svafvel vara 1 : 3,5 (ungefär). Beskaffenheten af de senast nämnda föreningarne är sålunda ej i något afseende utredd och har jag på grund af svårigheterna att få rena produkter afstått från deras vidare undersökning, men vill dock för den händelse någon i framtiden skulle vilja arbeta med dessa föreningar hafva nämdt, att jag gjort senast beskrifna försök.

B. Med fyrvärdig platina.

Klorobenzylsulfinklorid $\text{Cl}^2\text{Pt}(\text{Bz}^2)^2.\text{Cl}^2$.

Erhålles genom att klorera platosulfinkloriden löst i kloroform. Om kloriden behandlas med klorvatten blir reaktionen temligen ofullständig. Höggul vackert kristalliserande förening. Smälter vid 172° , svärtas vid 169° .

Analys I. 0,2174 gr. subst. gaf 0,0559 gr. Pt.

Analys II. 0,2105 gr. subst. gaf 0,054 gr. Pt samt 0,1536 gr. AgCl, med 0,03798528 gr. Cl.

Utfördt i procent:

			ber.	fun.	
				I	II
Pt	=	195 —	25,490	25,71	25,65
S ²	=	64 —	8,366	—	—
Cl ⁴	=	142 —	18,562	—	18,04
C ²⁸	=	336 —	43,922	—	—
H ²⁸	=	28 —	3,660	—	—
			765	100,000	

Rättelser:

Sid. 11 rad. 9 står 10,53 läs 11,53

” 14 ” 21 ” I ” I²

” 19 ” 1 ” 70° ” 75°

Till slut bifogas

Öfversigt af de analyserade föreningarne:

Normalbutylsulfinsalter:

Isobutylsulfinsalter:

Benzylsulfinsalter:

Med tvåvärdig platina.

α -derivat.	β -derivat.	α -derivat.	β -derivat.	
$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SBu}^2.\text{SBu}^2.\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SBu}^2.\text{Cl} \\ \text{SBu}^2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{SiBu}^2.\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{Cl} \\ \text{SiBu}^2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt}(\text{Bz}^2\text{S})^2.\text{Cl}^2$
$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SBu}^2.\text{SBu}^2.\text{ONO}^2 \\ \text{ONO}^2 \end{smallmatrix}$	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SBu}^2.\text{Br} \\ \text{SBu}^2.\text{Br} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{SiBu}^2.\text{NO}^2 \\ \text{NO}^2 \end{smallmatrix}$	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{Br} \\ \text{SiBu}^2.\text{Br} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt}(\text{Bz}^2\text{S})^2.\text{Br}^2$
	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SBu}^2.\text{I} \\ \text{SBu}^2.\text{I} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{SiBu}^2.\text{ONO}^2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{I} \\ \text{SiBu}^2.\text{I} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt}(\text{Bz}^2\text{S})^2.\text{I}^2$
	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SBu}^2.\text{NO}^2 \\ \text{SBu}^2.\text{NO}^2 \end{smallmatrix}$		$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{O} \\ \text{SiBu}^2.\text{O} \end{smallmatrix} \text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O} (?)$	$\text{Pt}(\text{Bz}^2\text{S})^2.\text{OH}.\text{ONO}^2$
			$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{O} + \text{aq} (?) \\ \text{SiBu}^2.\text{O} \end{smallmatrix}$	$\text{Pt}(\text{Bz}^2\text{S})^2.(\text{NO}^2)^2$
Disulfinderivat.			$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{ONO}^2 \\ \text{SiBu}^2.\text{ONO}^2 \end{smallmatrix}$	
$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SBu}^2.\text{SBu}^2.\text{Cl} \text{---} \text{Cl} \\ \text{SBu}^2.\text{SBu}^2.\text{Cl} \text{---} \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Pt}$			$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{NO}^2 \\ \text{SiBu}^2.\text{NO}^2 \end{smallmatrix}$	
			$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{O} \\ \text{SiBu}^2.\text{O} \end{smallmatrix} \text{CrO}^2$	

Med fyrvärdig platina.

$\text{Cl}^2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SBu}^2.\text{Cl} \\ \text{SBu}^2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{Cl}^2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{Cl} \\ \text{SiBu}^2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{Cl}^2\text{Pt}(\text{Bz}^2\text{S})^2.\text{Cl}^2$
	$\text{Br}^2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{Cl} \\ \text{SiBu}^2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$	
	$\text{I}^2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{Cl} \\ \text{SiBu}^2.\text{Cl} \end{smallmatrix} + \text{I}^2$	
	$\text{IPt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{Cl} \\ \text{SiBu}^2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$	
	$\text{IPt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{Cl} \\ \text{SiBu}^2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$	
	$\text{Cl}^2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{Br} \\ \text{SiBu}^2.\text{Br} \end{smallmatrix}$	
	$\text{Br}^2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{Br} \\ \text{SiBu}^2.\text{Br} \end{smallmatrix}$	
	$\text{I}^2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{I} \\ \text{SiBu}^2.\text{I} \end{smallmatrix} + \text{I}^2$	
	$(\text{HO})^2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{O} \\ \text{SiBu}^2.\text{O} \end{smallmatrix} \text{SO}^2 (?)$	
	$(\text{HO})^2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiBu}^2.\text{OH} \\ \text{SiBu}^2.\text{OH} \end{smallmatrix} (?)$	